



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

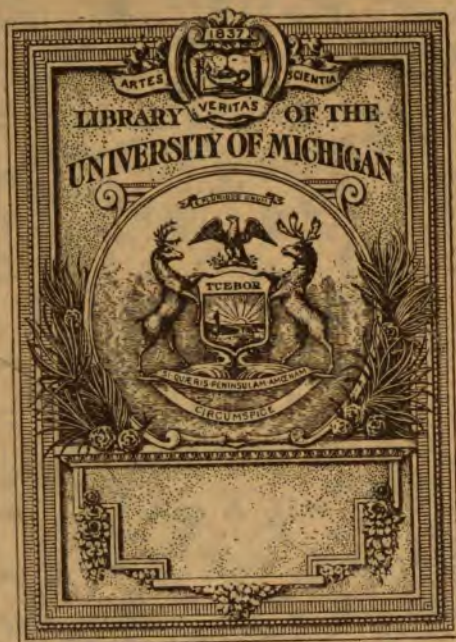
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

ANNEX

K1+1

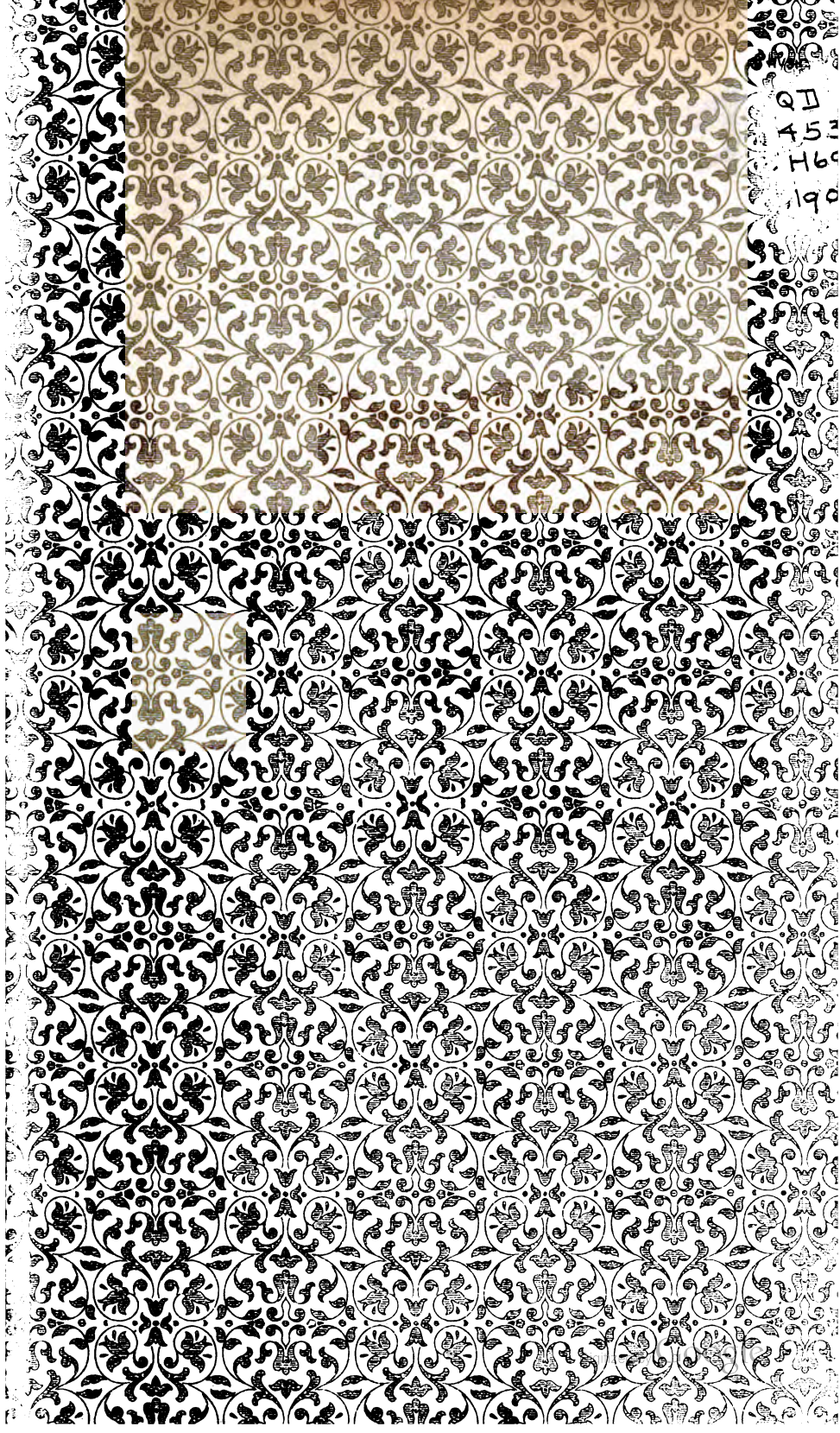
B 459246

DUPL



THE GIFT OF
PROF. ALEXANDER ZIWET

QJ
453
H6
190



2472

Alexander Ziwil 10.2

Physics Lib.

Q II
453
.H 98
1901

VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

Joseph Hemicus VON
J. H. VAN 'T HOFF

ERSTES HEFT

DIE CHEMISCHE DYNAMIK

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

ZWEITE AUFLAGE

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1901

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen,
vorbehalten.

Prof. Alex. Ziwet
gt
3-2-1923

03.31.27.212.

Reclams 4-20-26 H.K.P.

VORWORT

ZUR

ZWEITEN AUFLAGE DES ERSTEN HEFTES.

Die zweite Auflage des ersten Heftes dieser Vorlesungen entspricht dem Inhalt nach wesentlich der ersten Auflage. Einige Abänderungen sind allerdings vorgenommen. Da die Zeit, worin diese geschahen, schon etwas zurückliegt, fehlte die Gelegenheit, um die Arbeiten des Herrn Bodenstein über die „falschen Gleichgewichte“ mit zu berücksichtigen. Die Lektüre derselben (Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. 29 und 30) sei also den Lesern hierdurch empfohlen.

Charlottenburg, im Oktober 1901.

J. H. van 't Hoff.

INHALTSVERZEICHNIS DES ERSTEN TEILES.

	Seite
Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise	1

Erster Teil

Die chemische Dynamik.

Inhalt und Einteilung	3
I. Das chemische Gleichgewicht	3
§. 1. Das chemische Gleichgewicht, in seiner äußeren Erscheinung betrachtet. Anschluß an die Physik. Thermodynamische Anwendung	5
A. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einheitlichen Körper	5
B. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einzigen Körper	14
C. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar	22
1. Die einfache Löslichkeit	23
a. Die Löslichkeitsbestimmung	24
Die Konzentration bei der einfachen Löslichkeit, thermodynamisch betrachtet	28
b. Die Tension bei der einfachen Löslichkeit	32
α) Die Maximaltension; thermodynamische Anwendung	32
β) Die Tension der ungesättigten Lösung	36
2. Die gegenseitige Löslichkeit	38
a. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten	38
b. Die Zusammensetzung des Dampfes und dessen Tension	42
3. Die völlige Mischbarkeit	42
4. Interessante Specialfälle. Benzoësäure (resp. Salicylsäure) und Wasser	47
5. Interessante Specialfälle. Feste Lösungen resp. isomorphe Mischungen	49
D. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar	51

	Seite
1. Die Maximaltension bei Hydraten	51
2. Plötzliche Änderung der Maximaltension. Darstellung von Hydraten	54
3. Existenz und Abwesenheit von intermediären Hydraten	57
4. Schmelzerscheinung bei krystallwasserhaltigen Salzen. Übersättigte Lösungen	58
5. Die völlige Schmelzung eines Hydrats und die Existenz von zwei gesättigten Lösungen bei derselben Temperatur	62
6. Einblick in das Gesamtverhalten zweier Körper, die chemisch aufeinander wirken. Chlor und Jod	67
E. Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern. Physikalische Gleichgewichtserscheinungen	73
F. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern	75
1. Der Schönit, $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	76
Die zwei Umwandlungen des Schönits	76
Einblick in das Gesamtverhalten von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Wasser	77
Löslichkeitsbestimmungen	78
Umgebung des Schönitfeldes	80
2. Die Gleichgewichte zwischen Eisenchlorid, Salzsäure und Wasser	84
G. Gleichgewichtserscheinungen bei vier Körpern	90
§. 2. Das chemische Gleichgewicht vom molekularmechanischen Standpunkte	97
A. Das homogene Gleichgewicht	98
1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur	98
a. Gleichgewicht in Gasen, theoretisch erörtert	98
b. Gleichgewicht in Gasen. Anwendung	103
α) Die direkte Analyse. Gleichgewicht im Jodwasserstoffgas	103
β) Die indirekte Analyse. Untersuchung durch Molekulargewichtsbestimmung. Stickstoffperoxyd	105
c. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichteletrolyten, theoretisch erörtert	107
d. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichteletrolyten. Anwendungen	108
α) Die direkte Analyse. Das Esterifikationsgleichgewicht	108
β) Die indirekte Analyse. Kolorimetrische Untersuchung des in Chloroform gelösten Stickstoffperoxyds	110
e. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Halbeletrolyten, theoretisch erörtert	112
f. Gleichgewichtsverhältnisse bei Halbeletrolyten. Anwendungen. Indirekte Analyse durch Leitfähigkeitsbestimmung	114
g. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Elektrolyten, theoretisch erörtert	118

h. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten. Anwendungen. Indirekte Analyse durch Katalyse. Wirkung von Acetaten auf Essigsäure	119
i. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten. Anwendungen. Die Hydrolyse	121
α) Hydrolyse der Salze von schwachen Basen und starken Säuren	122
β) Hydrolyse der Salze von starken Basen und schwachen Säuren	124
γ) Hydrolyse der Salze von schwachen Säuren und schwachen Basen	125
δ) Die elektrolitische Dissociation des Wassers und die Hydrolyse	126
k. Die Avidität	130
l. Der doppelte Umtausch	134
2. Einfluss der Temperatur auf das homogene Gleichgewicht	136
a. Die Gase, theoretisch erörtert	136
b. Die Gase. Anwendungen. Das Stickstoffperoxyd	139
c. Die Lösungen von Nichteлектроlyten. Die Esterifikation	141
d. Die Lösungen von Halbelektrolyten	142
B. Das heterogene Gleichgewicht	143
1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur	143
a. Anwesenheit von Gasen	143
b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyte	145
c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyte	146
d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyte	147
2. Einfluss der Temperatur auf das heterogene Gleichgewicht	149
a. Anwesenheit von Gasen	149
b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyte	150
c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyte. Einfluss der Temperatur auf die Dissociation des Wassers	151
d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyte. Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von wenig löslichen Salzen	153
C. Allgemeine Schlussfolgerungen. Anschluss an die früher erhaltenen Gesetzmäßigkeiten und Erweiterung derselben	154
1. Allgemeine Schlussfolgerungen	155
a. Einfluss von Volumänderung und Druck auf das chemische Gleichgewicht	155
b. Einfluss von Temperaturänderung auf das chemische Gleichgewicht	157
2. Anschluss an die früher erhaltenen Gesetzmäßigkeiten	160
II. Die Reaktionsgeschwindigkeit	170
§. 1. Gesetzmäßigkeiten auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit	171
A. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht	171
1. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Mechanische Affinitätsmessung	172

	Seite
2. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Elektrische Affinitätsmessung	178
3. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht in nicht kondensierten Systemen (verdünnten Gasen oder Lösungen)	181
B. Reaktionskinetik	185
1. Die monomolekulare Reaktion (Zersetzung des Arsenwasserstoffs)	185
2. Die bimolekulare Reaktion	187
3. Die trimolekulare Reaktion	191
4. Bestimmung der Molekühlzahl, welche sich an einer Reaktion beteiligt	193
5. Beziehung zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstante	198
6. Natur der die Reaktionsgeschwindigkeit hemmenden Wirkungen	202
a. Natur der hemmenden Wirkungen bei physikalischen Zustandsänderungen	202
α) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung	202
β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung	203
γ) Kapillare Einflüsse	203
b. Natur der hemmenden Wirkungen bei chemischen Zustandsänderungen	203
α) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung	204
β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung	205
γ) Kapillare Einflüsse	205
δ) Hemmende Einflüsse, welche für die chemische Umwandlung charakteristisch erscheinen	205
7. Schlusfolgerungen in Bezug auf Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten	209
§. 2. Empirisches aus der Reaktionsgeschwindigkeitslehre	210
A. Einfluss von Umgebung und Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit	210
1. Einflüsse, die nur die Geschwindigkeit, nicht das Gleichgewicht ändern	210
a. Kontaktwirkung	210
b. Wirkung von Feuchtigkeitsspuren	212
2. Einflüsse, die sowohl auf Geschwindigkeit als auch auf Gleichgewicht wirken	213
a. Änderung der Geschwindigkeit durch Zusatz löslicher Substanzen	214
b. Änderung der Geschwindigkeit durch Änderung des Lösungsmittels	216
c. Änderung des Gleichgewichts durch das Lösungsmittel	217
B. Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit	222
1. Thatsachenmaterial	222
Bestimmung und Ausdruck des Temperatureinflusses	222
2. Der Einfluss von Temperatur auf Geschwindigkeit vom theoretischen Standpunkte	226

	Seite
Die Geschwindigkeit im Umwandlungselemente und die Erstarrungsgeschwindigkeit	226
Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit in homogenen verdünnten Systemen	227
3. Die Entzündungstemperatur	231
C. Einfluß von Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit	233
1. Thatsachenmaterial	235
2. Theoretische Erörterungen über den Druckeinfluß	236
Das Umwandlungselement	236
Verdünnte Lösungen	237
3. Entzündungsdruck	238
D. Die fortschreitende Reaktionswelle	240
1. Die fortschreitende Verbrennung	240
a. Verbrennungstemperatur	240
b. Entzündungstemperatur	243
c. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit	245
2. Die Explosionswelle	246
a. Druck, welcher die Reaktion einleitet	247
b. Druck, durch die Reaktion erzeugt	247
c. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle	250

Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise.

Bei der Willkür, welche jeder Einteilung anklebt, kommt es wesentlich darauf an, die Wahl so zu treffen, daß leicht ersichtlich ist, wo alles hingehört. Geeignet für meine Vorlesungen schien mir aus diesem Grunde die von Lothar Meyer in den späteren Auflagen seiner „Modernen Theorien der Chemie“ befolgte Behandlungsweise, wobei das Ganze in Statik und Dynamik gegliedert wird. Die Statik behandelt den einheitlichen Körper, also die Ansichten über den Bau der Materie, Molekular- und Atomauffassung, Konstitutionsbestimmung hinauf bis zur Ermittlung der Konfiguration. Die Dynamik ist dann der gegenseitigen Verwandlung mehrerer Körper gewidmet, also der chemischen Umwandlung, der Affinität, der Reaktionsgeschwindigkeit und dem chemischen Gleichgewicht.

Beigefügt habe ich weiter eine dritte Abteilung, in der Vergleich von Körper zu Körper Hauptzweck ist, also die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung besprochen werden.

Diese Einteilung habe ich auch bei Umarbeitung für den Druck beibehalten, nur in der Reihenfolge ist, entsprechend der Entwicklung der chemischen Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten, eine Abänderung gemacht. Die Dynamik, also die Reaktions- und Gleichgewichtslehre, kam bis dahin in zweiter Linie. Seitdem dieselbe aber, speciell durch Anschluß der Lehre vom chemischen Gleichgewicht an die Thermodynamik einen stets breiteren und vollkommen sicheren Boden gewonnen hat, stellt sie sich in den Vordergrund des chemischen Lehrgebäudes und scheint dazu mehr und mehr berufen. Versuchsweise ist also folgende Anordnung gewählt:

Erster Teil. Die chemische Dynamik.

Zweiter Teil. Die chemische Statistik.

Dritter Teil. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Der logische Vorteil, der hierdurch gewonnen wird, liegt wesentlich darin, daß in der ersten Abteilung zunächst ohne jede Hypothese über die Natur der Materie vorgegangen werden kann und später auch nur die molekulare Auffassung hinzu tritt. Erst in der zweiten Abteilung tritt die atomistische Hypothese in den Vordergrund und die damit zusammenhängenden verwickelten Probleme der Konfiguration. Zuletzt kommt dann das meist noch ganz in Dunkel gehüllte Problem der Beziehungen von Körper zu Körper.

Ein paar Bedenken dürfen jedoch nicht unerwähnt bleiben. Von logischer Seite läßt sich einwenden, daß die Statik doch schließlich einem einfacheren Problem gewidmet ist, indem dieselbe sich mit dem einheitlichen Körper im Ruhezustand beschäftigt, während die Dynamik von einem Körperkomplex in chemischer Wirkung handelt. Dies Bedenken wird jedoch abgeschwächt, wenn man berücksichtigt, daß der einheitliche Körper dem nach vollzogener Reaktion eingetretenen Zustand chemischen Gleichgewichts, und zwar einfachster Form, entspricht und demnach Kapitel II der eingehenderen Untersuchung dieses Endzustandes gewidmet ist.

In pädagogischer Hinsicht hat das Voranstellen der Dynamik etwas bedenkliches nur für den Chemiker, der nicht physikalisch vorgebildet ist und auch noch nicht die Hauptzüge seines eigenen Gebietes beherrscht.

Die gewählte Behandlungsweise entspricht derjenigen, welche ich beim Unterricht befolgt habe. Dieselbe besteht wesentlich darin, daß jede Gesetzmäßigkeit von einem konkreten, experimentell behandelten, geeignet gewählten Fall aus, entwickelt wird. Daran knüpft sich dann die möglichst graphisch gehaltene Darstellung der Gesamtergebnisse, die Schlussfolgerung und zuletzt die theoretische Erörterung über die Allgemeinheit und Tragweite dieser Schlussfolgerung.

Erster Teil.

Die chemische Dynamik.

Inhalt und Einteilung. Wenn auch die chemische Dynamik dem Namen nach in erster Linie dem Problem der chemischen Umwandlung gewidmet ist, so wird doch hier bei deren Behandlung der Endzustand dieser chemischen Umwandlung, also das chemische Gleichgewicht, in den Vordergrund zu stellen sein. Diese Behandlungsweise entspricht ganz dem Arbeitsplan, wie er einleitend entwickelt wurde und wobei betont war, daß die chemische Dynamik voran zu stellen ist, weil sie durch die dahin gehörige Lehre des chemischen Gleichgewichts und deren Anschluß an die Thermodynamik der Chemie einen sicheren Boden gewährt.

Nach der Lehre des chemischen Gleichgewichts kommt als zweite Abteilung der Vorgang, wodurch dieser Endzustand erreicht wird, also die chemische Reaktion. Ein neuer Faktor, die Zeit, tritt dann hinzu und die Hauptaufgabe gilt den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit, in möglichst engem Anschluß an die des Gleichgewichts. Demgemäß liegen also folgende Kapitel vor:

- I. Das chemische Gleichgewicht.
 - II. Die Reaktionsgeschwindigkeit.
-

I. Das chemische Gleichgewicht.

Wie jede Naturerscheinung, läßt sich auch die Erscheinung des chemischen Gleichgewichts von zwei wesentlich verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachten; beide Auffassungen, die sich bis

jetzt gegenseitig ergänzen, könnte man als thermodynamische und molekulare oder atomistische umschreiben.

Einerseits kann man die chemische Gleichgewichtserscheinung rein äußerlich auffassen, ohne an irgend einen derselben zu Grunde liegenden Mechanismus zu denken. Betrachten wir z. B. die Zersetzung des Schwefelammoniums:



die bekanntlich bei gleichzeitiger Anwesenheit der festen Verbindung und der gasförmigen Spaltprodukte bei einer bestimmten Maximaltension dieser letzteren abschließt; in dieser Zersetzung erblickt man vom ersten Standpunkte einfach Bildung bis zu einer gewissen Grenze eines Dampfes aus einem gleich zusammengesetzten festen Körper. Druck, Volumen, Temperatur, Aggregatzustand und empirische Zusammensetzung sind dann die rein experimentell bestimmbaren Faktoren, mit denen man sich begnügt. Die Beziehung zur physikalischen Erscheinung des Verdampfens liegt dann auf der Hand und das verbindende Glied bilden die in beiden Fällen anwendbaren thermodynamischen Grundsätze.

Aber die Sache läßt sich noch weiter verfolgen, indem man den Mechanismus des Vorgangs mit in Betracht zieht und speciell bei der chemischen Gleichgewichtserscheinung fällt dann dieser ins Gewicht. Schon der Ruhezustand, welcher beim Erreichen der Maximaltension eine verdampfende Flüssigkeit charakterisiert, ist wohl nur ein scheinbarer, auf gleichzeitiger und gleichmäßiger Dampfbildung und Kondensation beruhend, und beim Schwefelammonium kommt dazu, daß die Dampfbildung von einer Spalt- in Schwefelwasserstoff und Ammoniak herrührt. Ihren praktischen Wert erhält diese Erkenntnis da, wo es sich um den Einfluß handelt, welchen ein Zusatz von Ammoniak z. B. auf den Gleichgewichtszustand hat. So läßt sich daher die zweite Hauptaufgabe umschreiben als genauere Kenntnis der homogenen Mischungen und der Gleichgewichtserscheinungen, welche sich darin abspielen.

Unverkennbar ist das Bestreben der Neuzeit, allmählich die erste, rein thermodynamische Auffassung, auf Kosten der zweiten, der molekularen, zu entwickeln, was beim immerhin

hypothetischen Charakter der letzteren seine Berechtigung hat. Aber noch steht diese als einstweilen notwendige da und wir wollen diesem Standpunkte entsprechend die chemischen Gleichgewichtserscheinungen auch ferner durch ein Symbol wiedergeben; welches dasjenige, was vom Mechanismus zu denken ist, bildlich ausdrückt.

Das Gleichgewicht bei Schwefelammoniumzersetzung läßt sich dann folgenderweise veranschaulichen:



wobei die entgegengesetzten Pfeile die beiderseitig vor sich gehenden gedachten Verwandlungen darstellen, während die Formeln einen Einblick in die Zusammensetzung der Dampfmischung gewähren.

§. 1. Das chemische Gleichgewicht, in seiner äußeren Erscheinung betrachtet. Anschluß an die Physik. Thermodynamische Anwendung.

A. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einheitlichen Körper.

Um die Gleichgewichtserscheinungen zunächst in deren einfachster Form vorzuführen, seien die Änderungen verfolgt, deren ein bestimmter Körper fähig ist, der nur physikalisch sich zu ändern vermag bei dem es sich also hauptsächlich um die verschiedenen Aggregatzustände handelt. Ein Bild der für unseren Zweck wesentlichen Erscheinungen sei an der Hand der Beobachtungen von Ramsay¹⁾ und Fischer²⁾, zunächst über die Verdampfung, entwickelt. Die Einzelheiten der Methode, als mehr von rein physikalischem Interesse, seien nur kurz erwähnt; es handelte sich bei den ersteren Beobachtungen um Maximaltensionsbestimmung am Benzol; sie wurde von Ramsay auf sog. dynamischem Wege, d. h. durch Siedepunktsbestimmung bei konstantem Druck, ausgeführt; von Fischer auf sog. statischem Wege ermittelt, also durch Tensionsbeobachtung bei bekannter Temperatur. Das Resultat ist in Millimetern Quecksilber gegeben:

¹⁾ Phil. Mag. 23, 61. — ²⁾ Wied. Ann. 28, 400.

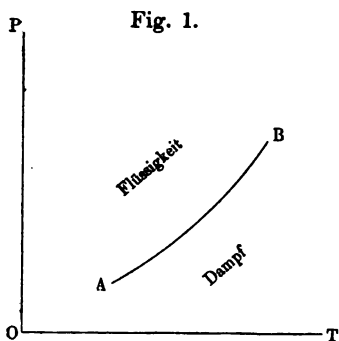
Temperatur	Druck (Fischer)	Druck (Ramsay)
0°	26,4	26,54
1	27,87	28,04
2	29,43	29,61
3	31,1	31,26
4	32,84	32,99
5	34,68	34,8
6	36,6	36,69

Im wesentlichen stimmen also beide Angaben überein, entsprechend dem Gesetz, daß das Sieden eintritt, sobald die Maximaltension dem Druck der Umgebung gleichkommt.

Führen wir jetzt die weiteren Angaben von zehn zu zehn Graden an, um den Charakter der Tensionskurve ersichtlich zu machen:

Temperatur	Druck	Differenz für 10° Unterschied	Quotient für 10° Differenz
10°	45,19	28,94	1,64
20	74,13	43,32	1,58
30	117,45	62,75	1,53
40	180,2	88,1	1,49
50	268,3	120,21	1,45
60	288,51	159,65	1,41
70	548,16	206,84	1,38
80	755		

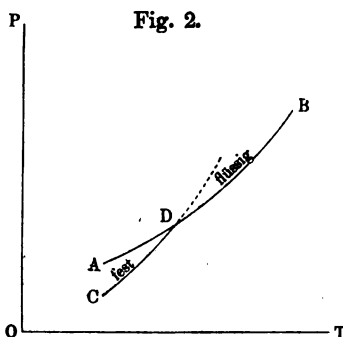
Es zeigt sich, daß die Tensionsdifferenz für je 10° Unterschied stark ansteigt, daß jedoch der Quotient sich nicht so be-



deutend ändert und nur allmählich etwas sinkt. Auf diese Eigentümlichkeit sei schon jetzt Nachdruck gelegt, weil dieselbe sich, und aus falschem Grunde, bei den chemischen Gleichgewichtserscheinungen, sogar bei der Reaktionsgeschwindigkeit, wiederfindet. Die Kurve, welche die Beziehung zwischen Druck P , als Ordinate, und Temperatur T , als Abscisse, wiedergibt, hat die

bekannte Form der Linie AB in Fig. 1, und das Zeichenfeld, welches sämtliche Möglichkeiten von Druck und Tempe-

ratur enthält, wird durch diese Linie AB in zwei Hälften geteilt, deren untere den Umständen, bei denen Benzol als (unge-sättigter) Dampf, und deren obere denjenigen entspricht, bei



welchen es als (mehr oder weniger komprimierte) Flüssigkeit besteht, während nur die Grenzlinie das Vorhandensein beider Zustände darstellt.

Betrachten wir jetzt auch das feste Benzol, unter Hinzuziehung der jüngsten sehr genauen Messungen von Ferche¹⁾ und vergleichen wir die diesbezüglichen Angaben mit denjenigen (ebenfalls von Ferche bestimmt) für die flüssige Substanz, bei entsprechenden Temperaturen, bei denen also letztere sich in unterkühltem Zustande befindet:

Temperatur	Tension (flüssig)	Tension (fest)
0°	26,6	24,61
1	28,1	26,31
2	29,65	28,17
3	31,3	30,18
4	33,06	32,34
5	34,93	34,64
5,58	36,06	36,06

Stellen wir auch dies graphisch durch die Fig. 2 dar, so kommen die zwei wesentlichen Ergebnisse deutlich zum Ausdruck:

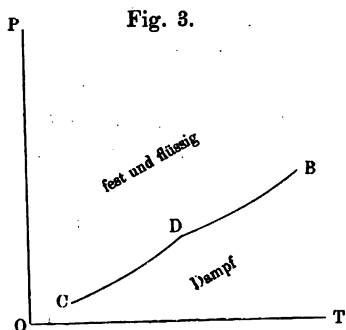
1. Beim Schmelzpunkt D (unweit 5,58°)²⁾ werden die Tensionen des festen und flüssigen Körpers gleich;

2. Unterhalb des Schmelzpunktes hat der feste Körper die kleinere Tension, CD ; oberhalb desselben würde, wenn er existieren könnte, dem festen Körper die größere Tension zukommen.

Der Schmelzpunkt stellt sich somit als ein Schnittpunkt zweier Tensionskurven heraus³⁾.

¹⁾ Inaugural-Dissertation. Halle 1890. — ²⁾ Direkte Bestimmung ergab 5,455°. — ³⁾ Beiläufig sei erwähnt, daß durch Bremer-Froweins Differentialtensimeter (Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 5) obiges Resultat wohl noch genauer bestimmbar wäre.

Beiden Resultaten kommt offenbar allgemeine Gültigkeit zu; denken wir uns nämlich getrennt neben einander im Vakuum festes und flüssiges Benzol, so wird durch eine Art Destillation die Umwandlung in der Richtung desjenigen mit kleinster Tension erfolgen; also findet bei Tensionsgleichheit (unweit $5,58^{\circ}$ im obigen Fall) keine Umwandlung statt, mit anderen Worten es herrscht Gleichgewicht zwischen fest und flüssig, entsprechend dem beim Schmelzpunkte bestehenden Zustande. Unterhalb des Schmelzpunktes, wo die Tension des festen Benzols die kleinere ist, muss eine Destillation



von flüssig nach fest, resp. ein Erstarren erfolgen, während oberhalb dieses Schmelzpunktes das Umgekehrte vorausszusehen ist.

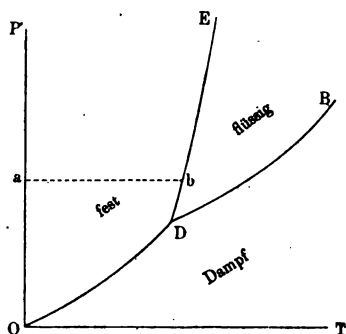
Betrachten wir schliesslich noch das Kurvenbild der Fig. 2 unter Berücksichtigung der Stabilität, die den in der Figur dargestellten Zuständen entspricht.

Die dem, in Berührung mit gesättigtem Dampf befindlichen, flüssigen Zustände entsprechende Kurve AB zerfällt durch Schneidung mit CD in zwei Theile: der obere, DB , entspricht dem flüssigen Benzol oberhalb des Schmelzpunktes, also einem stabilen Zustande; der untere, AD , hingegen entspricht der Flüssigkeit unterhalb deren Schmelzpunktes, dem unterkühlten Zustande also, welcher durch Berührung mit der kleinsten Menge festen Benzols oder durch Bewegung zum Erstarren kommt und demnach als instabil bezeichnet werden kann. Das auf den festen Zustand sich beziehende Stück CD lässt sich ebenfalls verlängern, es bezieht sich dann jedoch das Stück rechts von D auf den festen Zustand oberhalb des Schmelzpunktes, der nicht nur instabil, sondern auch nicht realisierbar ist, es würde z. B. dem Eis oberhalb 0° entsprechen.

Da es sich im Nachfolgenden in erster Linie um stabile Zustände handelt, wollen wir in Fig. 3 nur die Kurventheile CD und DB hineinbringen. Das Zeichenfeld wird dann wiederum in eine obere und untere Hälfte geteilt, wovon letztere, unter-

halb CDB gelegen, sich wie früher (Fig. 1) auf (ungesättigten) Dampf bezieht; die obere bezieht sich jedoch jetzt nicht nur auf die flüssige, sondern auch auf die feste Substanz, und es handelt sich noch um die Grenzlinie zwischen beiden. Dafs dieselbe von D ausgeht, ist einleuchtend und die Fortsetzung nach oben entspricht einer Reihe von Schmelzpunkten bei allmählich steigendem Druck, die ebenfalls von Ferche bestimmt wurden. Durch den höchsten Druck von 3742,7 mm, welcher bei dieser Untersuchung zur Anwendung kam, wurde der

Fig. 4.



Schmelzpunkt nur um $0,143^\circ$ erhöht. Die Grenzlinie zwischen fest und flüssig steigt also fast vertikal, etwas nach rechts gehend, wie es die Fig. 4 durch DE zum Ausdruck bringt.

Diese Berücksichtigung des Einflusses von Druck auf Schmelzpunkt bringt nun noch eine genauere Umschreibung des Punktes D mit sich. Bis dahin ist derselbe einfach als dem Schmelz-

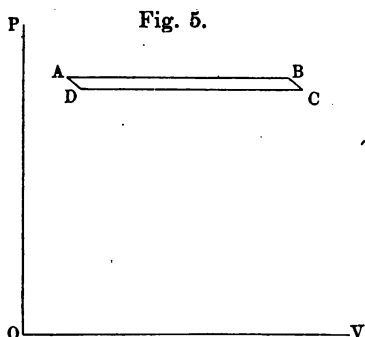
punkte entsprechend bezeichnet; es ist jedoch dieser Punkt D nur der Schmelzpunkt bei einem ganz bestimmten Druck und zwar demjenigen der Maximaltension. Der gewöhnliche, beim Atmosphärendruck beobachtete Schmelzpunkt entspricht offenbar Punkt b , den man durch Konstruktion erhält, indem von O aus vertikal ein Stück Oa , gleich einem Atmosphärendruck, ausgemessen und dann die Horizontale ab gezogen wird. Praktisch ist die Differenz unbedeutend und beträgt im gewählten Falle, bei Benzol, $0,03^\circ$, um welche Differenz der D entsprechende Schmelzpunkt niedriger liegt als der gewöhnlich beobachtete. Theoretisch kommt jedoch eine wichtige Thatsache hinzu: es ist D der einzig mögliche Punkt, bei dessen Temperatur nebeneinander, im Gleichgewicht, die drei Zustände fest, flüssig und dampfförmig, bestehen können; D wird dem entsprechend als Tripelpunkt bezeichnet.

Der Einblick vereinfacht sich noch durch die Bemerkung, daß die Figur einerseits Felder enthält, anderseits Linien, welche diese Felder begrenzen und schliesslich den Punkt, wo diese Linien zusammentreffen. Die Felder beziehen sich auf die Umstände, bei denen das Benzol nur in einem Zustande, sei es fest, flüssig oder dampfförmig, besteht; die Linien auf diejenigen, bei denen zwei Zustände möglich sind, also Kombinationen von flüssig und dampfförmig, fest und flüssig oder fest und dampfförmig; im Schnittpunkt schliesslich und unter den darin bezeichneten Umständen allein existieren nebeneinander festes Benzol, Flüssigkeit und Dampf.

Vervollständigen wir schliesslich das Zeichenfeld, indem wir, von D ausgehend, die Kurven möglichst weit verlängern, so ist *ein* Ergebnis sofort ersichtlich: die Grenze zwischen flüssig und dampfförmig verschwindet beim kritischen Punkt, also für Benzol bei einer Temperatur von $280,6^\circ$ und bei einem Druck von $49,5$ Atmosphären; dort schließt also die Grenzlinie von D nach rechts gehend in B ab und rechts davon fließen Dampffeld und Flüssigkeitsfeld zusammen. Die von D nach links ausgehende Linie, Maximaltension der festen Substanz entsprechend, läßt sich auch verlängern, indem die obige empirische Bemerkung zu Hülfe genommen wird, daß eine gleiche Temperaturdifferenz einem gleichen Tensionsquotienten entspricht; demnach geht die Tension also niemals auf Null herunter, kommt aber diesem Nullwert allmählich so nahe, daß wir, falls der Ausgangspunkt O der Zeichnung beim absoluten Null gewählt wird, ganz ruhig auch den Anfangspunkt dieser Tensionskurve nach O verlegen können ¹⁾. Dann bleibt noch die aufsteigende Kurve DE , welche die Grenze zwischen fest und flüssig bildet, zu verfolgen; deren Endpunkt ist bis dahin nicht erreicht, aber als möglich, vielleicht gar als wahrscheinlich mag ausgesprochen werden, daß auch flüssig und fest bei bestimmter Temperatur und Druck für jeden Körper ihre großen Unterschiede einbüßen werden, um in einem amorphen halb festen, halb flüssigen Zustand zusammenzukommen. In der Zeich-

¹⁾ Später wird sich herausstellen, daß theoretische Andeutungen vorliegen, wonach eben beim absoluten Nullpunkt die Tension auch auf Null herabsinkt.

nung soll dies durch den Endpunkt *E* angedeutet sein, mit der Bemerkung, daß es Spring gelungen zu sein scheint, diesen



Punkt zu überschreiten, indem Pulver von festen Metallen, dem von ihm angewandten Druck von mehr als 1000 Atmosphären ausgesetzt, durch Homogenität, krystallinisches Gefüge u. s. w., ganz den Eindruck machten, als wären sie geschmolzen gewesen (Lehmans fließende Krystalle).

Betrachtet man diese That-
sachen und deren graphische Dar-
legung von thermodynamischer Seite, so führt der bekannte, auf Verdampfung angewandte reversible Kreisprozefs sofort zum Ziel. Wir verdampfen bei *T* z. B. 1 kg Benzol unter konstantem Maximaldruck; die entsprechende Volumvergrößerung V Mr³ ist in Fig. 5 durch *AB* dargestellt. Wir lassen den Dampf ohne Wärmeabgabe oder -aufnahme sich um $d \cdot T$ abkühlen, wobei Druck und Volumen durch *BC* vorstellbar sind; die beiden Vorgänge im umgekehrten Sinne, *CD* und *DA*, schließten dann den Kreisprozefs ab, wobei *ABCD* der geleisteten Arbeit entspricht, $= V dP$ in Kilogrammmetern, falls der Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter angegeben ist; diese Arbeit in Kalorien stellt sich dann auf $A V dP$ ($A = 1/423$). Entsprechend dem zweiten Hauptsatz ist dann diese Arbeit gleich der zur Verdampfung bei *T* angewandten Wärme *q*, multipliziert mit dem Quotienten von Temperaturfall dT und Temperatur *T*; also:

$$A V dP = q \frac{dT}{T} \dots \dots \dots (1)$$

Dies ist der streng gültige thermodynamische Ausdruck. Derselbe beherrscht gleichmäfsig die drei Kurven, die sich resp. auf Verdampfung des flüssigen, des festen Körpers und auf den Schmelzprozefs beziehen; *q* ist je nach dem Falle die latente Verdampfungswärme des flüssigen resp. des festen Körpers, oder drittens die Schmelzwärme; *V* stellt die bei der Verdampfung von

flüssig oder fest, oder schliesslich die bei der Schmelzung eintretende Volumzunahme dar.

Wenden wir dies zunächst auf Verdampfung des flüssigen Benzols an, wobei für 5° der Druck 34,93 mm Quecksilber gefunden wurde, bei $5,58^\circ$ 36,06, entsprechend einer Zunahme pro $0,58^\circ$ von 1,13 mm, d. i. in Kilogrammen pro Quadratmeter $= 1,13 \times 13,6 = 15,37$. Der Wert $\frac{dP}{dT}$ wird also, falls man denselben, statt für unendlich kleine, für ziemlich kleine Druck- und Temperaturdifferenzen nimmt, $\frac{15,37}{0,58} = 26,5$, also:

$$AT \frac{dP}{dT} = \frac{273 + 5,29}{423} 26,5 = 17,5.$$

Der damit zu vergleichende Wert $\frac{q}{V}$ bezieht sich auf die Verdampfungswärme und Volumzunahme, z. B. eines Kilogramms; die Verdampfungswärme ergibt sich für $5,28^\circ$ nach Regnault gleich 108. Die Volumzunahme schliesslich, die Differenz der Volumina eines Kilogramms Benzoldampf im Kubikmeter bei $5,28^\circ$ und 35,5 mm wird gefunden, indem nach Avogadro, Gay-Lussac und Boyle das Volumen eines Kilogramms berechnet wird aus demjenigen für Wasserstoff bei 0° und 760, also aus $\frac{1}{0,08956}$:

$$\frac{1}{0,08956} \frac{2(1 + 0,00366 \cdot 5,28)}{78} \frac{760}{35,5} = 6,25,$$

wobei 2 und 78 resp. die Molekulargewichte von Wasserstoff und Benzol sind. In Abzug kommt das Volumen eines Kilogramms flüssigen Benzols im Kubikmillimeter, also der noch nicht 0,002 erreichende Wert, der nur bei höchster Genauigkeit mitzurechnen ist; und so wird:

$$\frac{q}{V} = \frac{108}{6,25} = 17,3$$

wenig abweichend vom obigen Wert 17,5.

Eine bedeutende Vereinfachung stellt sich jetzt in der Gleichung heraus, falls die eben gemachte Anwendung der Avogadro, Gay-Lussac und Boyleschen Gesetze und der Ver-

nachlässigung des Flüssigkeitsvolumens ein für alle Mal eingeführt wird. Wir setzen dazu die eben genannte Gesetzkombination in der bekannten einfachen Form an:

$$APV = 2T,$$

wo V das Volumen eines Kilogrammoleküls und also der vor T stehende Faktor für alle Gase und Dämpfe gleich ist (berechenbar z. B. für Wasserstoff aus den Daten: 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm 0,08956 g; dadurch wird $T = 273$, $P = 10333$, $V = \frac{2}{0,08956}$ und somit $\frac{APV}{T} = \text{annähernd } 2$). So entsteht aus der Grundgleichung:

$$q \frac{dT}{T} = AV dP = 2T \frac{dP}{P},$$

oder

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

worin q sich jedoch jetzt auf das Kilogrammolekül bezieht.

Die obige Prüfung gestaltet sich jetzt viel einfacher:

$$\frac{dP}{P dT} = \frac{15,37}{35,5 \cdot 13,6 \cdot 0,58} = 0,0549$$

$$\frac{q}{2T^2} = \frac{108,78}{2 \cdot 278,28^2} = 0,0544.$$

Durch diese neue Gleichung ist nun aber auch ein Einblick in den Lauf der Tensionskurve gewonnen. Denn die integrierte Form, unter Annahme eines konstanten q -Werthes, was von der Wahrheit nicht weit entfernt ist:

$$\ln P = -\frac{q}{2T} + \text{Konst.}$$

zeigt, daß für gleiche, z. B. 10° betragende Temperaturdifferenz der Quotient:

$$\ln \frac{P_{T+10}}{P_T} = \frac{5q}{T(T+10)}$$

wegen des ziemlich hohen Wertes der absoluten Temperatur T sich nicht sehr stark ändern wird und nur mit steigender Temperatur etwas zunimmt. Beiläufig sei bemerkt, daß in dieser Gleichung auch die S. 10 angeführte Wahrscheinlichkeit zum Aus-

druck kommt, daß beim absoluten Nullpunkt der Druck verschwindet, da

$$l \frac{P_{10}}{P_0} = \frac{5q}{0.10} = \infty,$$

was nur für $P_0 = 0$ zutrifft.

B. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einzigen Körper.

Es handele sich jetzt um einen einzigen Körper, der, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, sich auch chemisch verwandeln kann, also in isomere oder polymere Formen. Betrachten wir dann nur diese chemischen Änderungen, ohne vorläufig die nebenbei möglichen physikalischen Änderungen zu berücksichtigen, so ist das Gesamtbild dem oben erwähnten vollständig gleich. Ein treffliches Beispiel, jedoch bis dahin ungenügend untersucht, bietet die gegenseitige Umwandlung von Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid. Diesbezüglich ist durch die Untersuchungen von Troost und Hautefeuille¹⁾ festgestellt, daß zwischen Cyanursäure und Cyamelid bei gegebener Temperatur ein Gleichgewicht eintritt, das durch eine bestimmte Tension der (gasförmigen) Cyansäure bedingt ist, ganz entsprechend dem Gleichgewicht zwischen Wasser oder Eis und Dampf; nur beruht hier die Verwandlung auf chemischer Änderung, also:

H_2O (flüssig) \rightleftharpoons H_2O (gasförmig) oder Wasser \rightleftharpoons Dampf und anderseits:

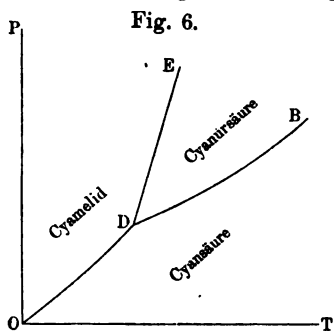
Cyanursäure \rightleftharpoons Cyansäure oder $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 \rightleftharpoons 3\text{CNOH}$.

Ein entsprechendes Gleichgewicht stellt sich bei niedrigerer Temperatur zwischen Cyamelid und Cyansäure ein und was nun die Analogie mit dem Gesamtverhalten von Wasser, Eis und Dampf vervollständigt, ist speciell die Beobachtung, daß, je nachdem oberhalb oder unterhalb 150° gearbeitet wird, die Cyansäure sich zu Cyanursäure oder Cyamelid kondensiert. Das Gesamtbild wird also auch hier durch eine der Fig. 5 vollkommen entsprechende Fig. 6 gegeben, wo die früheren drei Felder, Dampf,

¹⁾ Compt. rend. 67, 1345.

Eis und Wasser, sich auf resp. Cyansäure, Cyamelid und Cyanursäure beziehen. Experimentell wurde auch die direkte Beobachtung der Verwandlung von Cyamelid in Cyanursäure, welche oberhalb 150° zu erwarten ist, ermittelt; nur die umgekehrte, welche sich unterhalb dieser Temperatur zeigen soll, steht noch aus¹⁾. Jedoch zweifle ich nicht, daß mit den neuen, für kleine Substanzmengen geeigneten Dilatometern²⁾ die wohl äußerst langsam vor sich gehende Verwandlung sich feststellen liefse.

Aus diesem Vergleiche mit den physikalischen Gleichgewichts- und Umwandlungserscheinungen ergibt sich sofort eine Haupt-



einteilung für chemische Vorgänge, je nachdem es sich um Änderungen handelt, die mit der Verdampfung oder mit der Schmelzung vergleichbar sind. Erstere sind die älteren am kohlen-sauren Kalk zuerst studierten Fälle, sowie die gegenseitige Verwandlung von Cyamelid oder Cyanursäure in Cyansäure,

kurz, das Studium der Kurven OD und DB ; sie bilden wohl den denkbar einfachsten Fall; es handelt sich dabei um Tensionsbestimmung bei gegebener Temperatur, was nachher öfter in Betracht gezogen werden wird. Die zweite Gruppe der mit dem Schmelzen und Erstarren vergleichbaren Fälle gehört mehr der Neuzeit an; im erwähnten Falle gilt es die gegenseitige Umwandlung von Cyamelid und Cyanursäure; es handelt sich dabei um die Bestimmung der Umwandlungstemperatur bei gegebenem Druck, also Studium der Kurve DE .

Betrachtet man die Sache etwas abstrakter, so kann bemerkt werden, daß es sich, im Fall der physikalischen wie der chemischen Umwandlung, bei den drei Kurvenstücken OD , BD , ED wesentlich um dieselbe Aufgabe handelt, und zwar um die Bestimmung von

¹⁾ van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, S. 178.

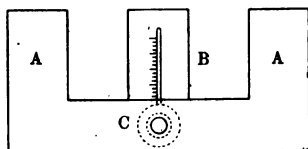
— ²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 49.

Temperatur und Druck, bei denen zwei Körperzustände nebeneinander im Gleichgewicht existieren und so ist auch neben den obigen Methoden ein Verfahren angewandt, das in der Methodik die erwartete Analogie herbeiführt. Handelt es sich um das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf, so kann, statt der Tensionsbestimmung bei gegebener Temperatur (statische Methode), die Siedetemperaturbestimmung bei gegebenem Druck durchgeführt werden (dynamische Methode). Andererseits kann, bei der Umwandlung von fest in flüssig, statt der Temperatur bei gegebenem Druck, der Druck bei gegebener Temperatur ermittelt werden, wie es de Visser¹⁾ mit seinem Manokryometer that. Es entsteht also folgender Überblick:

Gleichgewicht zwischen			
	Dampf u. flüssig oder fest	flüssig u. fest (konden- sierte Zustände)	
Best. d. Temp. bei geg. Druck	Dynam. Methode	Gewöhnl. Verfahren	
Best. d. Drucks bei geg. Temp.	Stat. Methode	Manokryometer	

Während weiterhin die der Verdampfung vergleichbare chemische Gleichgewichtserscheinung ausführlich zu erörtern sein wird, sei hier die dem Erstarren und Schmelzen ähnliche vorgeführt. Sie

Fig. 7.



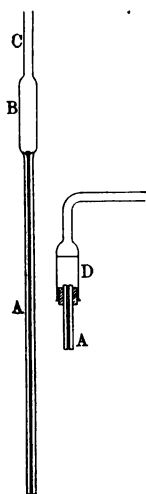
wurde speciell von Lehmann²⁾ in zahllosen Fällen nachgewiesen, wo ein gegebener Körper mehrere Krystallformen annehmen kann; ob es sich hier um eine chemische oder physikalische Verwandlung handelt, wird wohl etwas zusammenhängen mit

der Umschreibung, wodurch man beide definiert; Hauptsache ist, daß es hier wie beim Erstarren und Schmelzen, eine Temperaturgrenze giebt, oberhalb und unterhalb deren die eine Form schließlich vorherrscht. Das Verhalten sei beim Schwefel beschrieben, wo alles, besonders auch durch Reichers³⁾ Untersuchungen klargelegt ist. Bekanntlich kann der Schwefel rhombisch (oktaedrisch) und monosymmetrisch (prismatisch) auftreten und, wie sich ergeben hat, ist 95,6° die Temperaturgrenze, unterhalb

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 767. — ²⁾ Molekularphysik 1889. — ³⁾ van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, S. 185.

deren die rhombische, oberhalb deren die monosymmetrische Form schliesslich vorherrscht. Beim Vergleich mit der Schmelzpunktsbestimmung stößt man aber auf die eigentümliche Trägheit, mit welcher die Vorgänge hier stattfinden und wodurch z. B. rhombischer Schwefel längere Zeit bedeutend oberhalb 95,6° seine Form beibehalten kann. Bei derartigen Untersuchungen wird dann auch am geeignetsten in zwei Stadien gearbeitet, indem zunächst das Stattfinden der gegenseitigen Umwandlung

Fig. 8.



und dann die genaue Temperaturgrenze ermittelt wird. Ersteres läßt sich leicht mikroskopisch durchführen, indem mit einem, auf jedem Mikroskop aufstellbaren Objektisch (C, Fig. 7) gearbeitet wird, der seitlich bei A erhitzt werden kann und mit einem Thermometer B versehen ist. Die betreffende Substanz wird, auf einem Objektglase, unter einem dünnwandigen flachen Uhrglase als Deckgläschen, mit etwas Lösungsmittel angefeuchtet, bei abwechselnder Heizung und Kühlung beobachtet. Als bald gelingt es, die Umwandlung zu beobachten, und dann das Präparat in einem zum Teil umgewandelten Zustande zu erhalten, mit deutlicher Grenzlinie zwischen beiden Formen; die Verschiebung dieser Grenzlinien in der einen oder anderen Richtung läßt

sich dann, zumal mit dem Okularmikrometer, bei Temperaturen beobachten, die mehr oder weniger von der gesuchten Grenze entfernt sind. Makroskopisch läßt sich dieselbe öfters durch Krystallisationsversuche festlegen, indem je nach der Temperatur aus einem Lösungsmittel, falls einer Übersättigung vorgebeugt wird, die eine oder die andere Form entsteht.

Ist so die Thatsache und die ungefähre Temperatur aufgefunden, so geschieht deren genaue Bestimmung wohl am besten mit einem Dilatometer, wobei die die Umwandlung begleitende, öfters bedeutende, Volumänderung als Kriterium benutzt wird. In neuester Form ¹⁾,

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 50.

van't Hoff, Vorlesungen. I. Chemische Dynamik.

die sich auch zum Arbeiten mit sehr kleinen Mengen eignet, ist dies Dilatometer ein an die Kapillare *A* (Fig. 8, a. v. S.) angeschmolzenes Reservoir *B*, das von *C* aus gefüllt wird. Nach Abschmelzen von *C* und Auspumpen am Ende von *A* tritt die Flüssigkeit *D*, z. B. Petroleum, ein, oder, falls die Umwandlung überaus träge stattfindet, wie beim Schwefel, eine Flüssigkeit, welche die betreffende Substanz etwas zu lösen vermag (bei Schwefel eine Mischung von Terpentin und Schwefelkohlenstoff). Nachdem dann an *A* eine Millimeterskala angebracht ist, kann die Empfindlichkeit des Dilatometers bedeutend erhöht werden, indem man die Umwandlung darin einige Male vor sich gehen läßt. Dann wird dieselbe etwa bis zur Hälfte durchgeführt, und von Grad zu Grad in der Nähe der Umwandlungstemperatur durch öfteres stundenlanges Halten auf konstanter Temperatur ermittelt, wo eine anhaltende Ausdehnung (Änderung im einen Sinne), wo eine anhaltende Kontraktion (Änderung im anderen Sinne), und wo Volumkonstanz (Gleichgewicht) eintritt.

Als Beispiel seien für Schwefel ein paar Zahlen mitgeteilt:

Temp. 95,1°:	Zeit	5	30	55	65 Minuten
	Höhe der Ölsäule	343,5	340,5	335,7	333 mm
Temp. 96,1°:	Zeit	5	30	55	60 Minuten
	Höhe der Ölsäule	342,7	354,7	360,5	361,5 mm

woraus dann auf etwa 95,6° als Umwandlungstemperatur zu schließen ist.

Gehen wir jetzt weiter, immer im Anschluß an das physikalische Analogon, Schmelzen und Erstarren, so fragt es sich zunächst: Wie ändert sich diese Umwandlungstemperatur durch Druck? Die obige allgemeine Formel (S. 11):

$$AVdP = q \frac{dT}{T}$$

gibt auch hier die Antwort und wurde wiederum durch den Versuch bestätigt, welcher darin bestand, daß die Verschiebung der obigen Temperatur unter Einfluß eines ausgeübten (Kohlensäure-) Druckes bestimmt wurde. Es zeigte sich, daß dieselbe

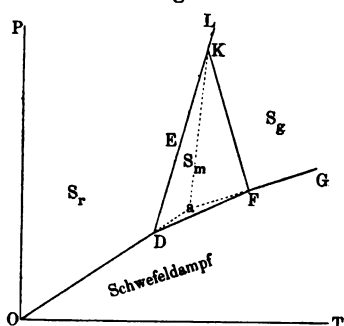
stieg und zwar um $0,049^\circ$ pro Atmosphäre¹⁾. Nun ist aber in der obigen Formel:

$$T = 273 + 95,6$$

V ist die Volumvergrößerung eines Kilogramms Schwefel, falls er vom rhombischen zum monosymmetrischen wird, in Kubikmetern $0,000\,014$; q ist die Wärme, welche bei dieser Umwandlung absorbiert wird, $2,52$, und so wäre für ein Kilogramm pro Quadratmeter die Temperatursteigung $\frac{368,6 \cdot 0,000\,014}{424 \cdot 2,52}$ und für eine

Atmosphäre das 10333fache, also $0,05$, wie gefunden. Hiermit ist für Schwefel der Lauf der ED -Kurve (Fig. 6, S. 15, u. Fig. 9) zum

Fig. 9.



Teil wenigstens bestimmt und es fragt sich, wo nun der eigentümliche Tripelpunkt D , bei welchem neben rhombischen und monosymmetrischem noch ein dritter Zustand des Schwefels bestehen kann, auftritt? Es ist dies offenbar der Fall dort, wo der Druck ein so kleiner wird, daß die Gelegenheit zur Bildung von Schwefeldampf gegeben ist. Diese Tem-

peratur differiert praktisch nicht von der eben gefundenen $95,6^\circ$; streng genommen würde sie, da der Druck des Schwefeldampfes bei $95,6^\circ$ fast Null ist, um die dem Atmosphärendruck entsprechende Temperaturdifferenz $0,05$ tiefer liegen.

Verfolgen wir die Sache weiter, so tritt beim Schwefel eine neue Zustandsänderung bei 120° hinzu, indem er schmilzt, und so kann die Linie rechts von D verlängert werden, bis bei F (entsprechend 120°) ein neuer Tripelpunkt eintritt und DF durch die Tensionskurve FG des geschmolzenen Schwefels unterbrochen wird. Die Grenzlinie zwischen monosymmetrischem

¹⁾ Es sei bemerkt, daß dieser Versuch sich, nach Art von de Visser (S. 16), besser ausführen ließe, indem einfach die Kapillare oben abgeschmolzen und so bei Umwandlung der Gleichgewichtsdruck von selber erreicht wird.

und geschmolzenem Schwefel läßt sich dann aus der obigen thermodynamischen Formel ermitteln; sie ist der Richtung nach FK und schneidet DE in einem Punkte, der der Temperatur von 131° und dem Druck von 400 Atmosphären entspricht ¹⁾; da schließt sich also das Gebiet des monosymmetrischen Schwefels ab und eine neue, thermodynamisch berechenbare Linie KL trennt jetzt direkt rhombischen und geschmolzenen Schwefel. Mineralogisch ist dies insofern wichtig, als es eine Erklärung giebt vom Auftreten der wohlausgebildeten Schwefelkrystalle: während bei gewöhnlichem Druck aus geschmolzenem Schwefel die monosymmetrische Form entsteht, würde oberhalb 400 Atmosphären, auch ohne Unterkühlung, sich beim Erstarren rhombischer Schwefel bilden.

Schließlich sei die Eigentümlichkeit des Schwefels hervorgehoben, daß er, je nachdem rhombisch oder monosymmetrisch, zwei Schmelzpunkte zeigt: 120° ist der bekannte Schmelzpunkt der monosymmetrischen Form; gelingt es aber, die rhombische Form ohne Verwandlung so weit zu erhitzen, so zeigt sie nach Brodie ²⁾ den zweiten Schmelzpunkt $114,5^\circ$. Auch dies läßt sich aus obiger Zeichnung ersehen und dann berechnen, falls nur beachtet wird, daß dieser Schmelzpunkt wiederum die Temperatur ist, bei der rhombischer und geschmolzener Schwefel dieselbe Tension haben und also OD und GF sich in a schneiden.

Setzen wir dann die frühere Gleichung an:

$$lP = B - \frac{q}{2T}$$

und beziehen dieselbe auf rhombischen, geschmolzenen und monosymmetrischen Schwefel, indem q_r , q_g , q_m die resp. latenten Dampfwärmen vorstellen:

$$lP_r = B_r - \frac{q_r}{2T}, \quad lP_g = B_g - \frac{q_g}{2T} \text{ und } lP_m = B_m - \frac{q_m}{2T}.$$

Stellen wir die Tensionen bei den Umwandlungen D , a und F durch resp. P_{rm} , P_{rg} und P_{mg} und die entsprechenden Temperaturen in gleicher Weise dar, so entsteht:

$$l \frac{P_{rg}}{P_{rm}} = \frac{q_r}{2} \left(\frac{1}{T_{rm}} - \frac{1}{T_{rg}} \right), \quad l \frac{P_{mg}}{P_{rg}} = \frac{q_g}{2} \left(\frac{1}{T_{rg}} - \frac{1}{T_{mg}} \right)$$

¹⁾ Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 475. — ²⁾ Proz. Roy. Soc. 7, 24.

$$l \frac{P_{mr}}{P_{mg}} = \frac{q_m}{2} \left(\frac{1}{T_{mg}} - \frac{1}{T_{mr}} \right),$$

also

$$q_r \left(\frac{1}{T_{rm}} - \frac{1}{T_{rg}} \right) + q_g \left(\frac{1}{T_{rg}} - \frac{1}{T_{mg}} \right) + q_m \left(\frac{1}{T_{mg}} - \frac{1}{T_{mr}} \right) = 0$$

oder

$$\frac{q_r - q_m}{T_{rm}} + \frac{q_g - q_r}{T_{rg}} + \frac{q_m - q_g}{T_{mg}} = 0.$$

Darin ist $q_r - q_m$ die Wärme, entwickelt, falls rhombischer aus monosymmetrischem Schwefel entsteht, 2,52; $q_g - q_r$ diejenige, welche entsteht, falls rhombischer Schwefel schmilzt, — 11,97; $q_m - q_g$ entwickelt sich beim Erstarren zu monosymmetrischem Schwefel 9,45. Schliesslich ist $T_{rm} = 273 + 95,6$ und $T_{mg} = 273 + 120$, also $T_{rg} = 273 + 114,6^\circ$, vollkommen dem gefundenen Wert entsprechend.

Nun läßt sich aber noch die obige Fig. 9 vervollständigen, indem a ein Punkt der Linie ist, welche die gleichzeitigen Existenzbedingungen des monosymmetrischen und geschmolzenen Schwefels angiebt, zu welcher Linie anderseits auch K hingehört, wodurch KL als Fortsetzung von aK gegeben ist.

Differenz zwischen physikalischen und chemischen Gleichgewichtserscheinungen. Während, wie eben betont, die auf beiden Gebieten liegenden Erscheinungen in vieler Hinsicht nebeneinander gestellt werden können, unterscheiden sich die Fälle, in denen es sich um chemische Änderungen handelt, zunächst dadurch, daß eine zahllose Reihe von Zustandsänderungen möglich ist, welche sich bei physikalischer Verwandlung auf die drei Aggregatzustände beschränken: Ammoniumnitrat z. B. zeigt schon unter seinem Schmelzpunkt (168°) vier verschiedene Krystallformen, die resp. durch die Temperaturen 36° , 87° und 127° abgegrenzt sind¹⁾. Anderseits aber tritt die von Naumann²⁾ betonte Eigenthümlichkeit auf, daß die einfache physikalische Verwandlung in verhältnismässig kurzer Zeit zum Gleichgewichtszustande führt, während dies in anderen Fällen so überaus langsam stattfinden kann. Zum Teil mag dies wohl von der zur

¹⁾ Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 106. — ²⁾ Berl. Ber. 4, 646, 780.

Orientierung notwendigen Zeit herrühren, wodurch gleichzeitig einleuchtet, daß auf physikalischem Gebiet wohl eine Unterkühlung des flüssigen, nicht eine Überhitzung des festen Körpers möglich ist. Bei Verwandlung anderer Art ist beides möglich, wie z. B. rhombischer Schwefel ebensogut oberhalb $95,6^\circ$ seine Form behält, als monosymmetrischer unterhalb. Ganz eigentümlich bestätigt sich diese Trägheit jedoch darin, daß Zustände erhaltbar sind, die schliesslich ganz und gar als instabil zu bezeichnen sind, weil sie in Berührung mit der anderen Form sich bei allen Temperaturen verwandeln. Lehmann unterscheidet deshalb als Enantiotropie die oben besprochene reversible Verwandelbarkeit, wie beim rhombischen und monosymmetrischen Schwefel; spricht jedoch von Monotropie bei Körpern, wie Quecksilberditolyl, die zwar eine zweite Form annehmen können, durch Schmelzen und Erstarrenlassen z. B., welche Form jedoch bei keiner Temperatur direkt aus der andern entsteht, sondern nur im entgegengesetzten Sinne sich verwandeln kann. Bemerkt sei, daß diese beiden Kategorien durch Druckänderung ineinander übergehen können und daß z. B. aus Fig. 9 erhellt, daß Schwefel zwar unter gewöhnlichen Umständen enantiotrop ist, daß jedoch oberhalb 400 Atmosphären die Möglichkeit der Verwandlung von rhombischem in monosymmetrischen Schwefel aufhört, und da also letztere Form die Erscheinungen der Monotropie zeigen würde.

C. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar.

In zweiter Linie sei jetzt der Fall betrachtet, daß zwei Körper zusammengebracht werden, zunächst wieder mit der Beschränkung, daß nur physikalische Verwandlungen, also Änderungen des Aggregatzustandes und dann auch Mischung möglich sind. Die vollständige Aufgabe ist also, zu wissen, nicht nur was bei allen möglichen Drucken und Temperaturen daraus wird, sondern auch wie die Mengenverhältnisse sich dabei geltend machen. Sämtliche diesbezüglichen Möglichkeiten, wie Nichtmischbarkeit, teilweise und ganze Mischbarkeit lassen sich wahr-

scheinlich bei jedem Körperpaar durch Änderung von Temperatur- und Druckverhältnissen ineinander überführen, jedoch sind bei den bis jetzt untersuchten Umständen die Haupttypen nur an geeigneten Fällen ermittelt und diese werden demnach, das Einfachste immer in erster Linie, vorgeführt werden.

Ohne wesentliche Mischbarkeit. Schließen wir zunächst den die Verwicklung herbeiführenden Faktor, die Mischbarkeit, möglichst aus und wählen wir z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, wo diese Mischbarkeit sich wesentlich auf den Dampfzustand beschränkt. Die Sache liegt dann einfach: die flüssigen und festen Körper verhalten sich, als wären sie allein da, und die Dampf-mischung entspricht beiden Maximaltensionen P_1 und P_2 ; die Zusammensetzung ist also, falls die Molekulargewichte M_1 und M_2 sind, $P_1 M_1 : P_2 M_2$; der Siedepunkt entspricht der Temperatur, für welche $P_1 + P_2$ dem äußeren Druck gleich ist u. s. w. Einfacher noch besteht also der Dampf der beiden Körper aus der Summe beider Dämpfe.

Tritt die Mischbarkeit nicht nur beim Dampf auf, so läßt sich der Fall unterscheiden, wo nur eine der beiden Substanzen die andere aufnimmt, von demjenigen, wo beide sich gegenseitig bis zu einem bestimmten Grade lösen; ersteres tritt im Allgemeinen auf bei Anwesenheit eines festen und flüssigen Körpers nebeneinander; letzteres bei Flüssigkeitspaaren. Wir unterscheiden demnach einfache und gegenseitige Löslichkeit.

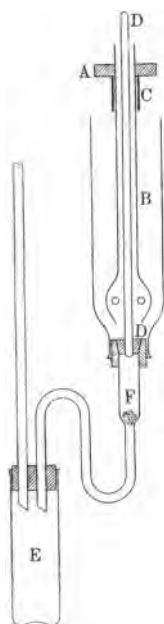
1. Die einfache Löslichkeit.

Es sei vorausgeschickt, daß völlige Kenntnis des beim Lösen eintretenden Zustandes wesentlich zwei Aufgaben stellt: Kenntnis der Lösung und Kenntnis des darüber befindlichen Dampfes. Auf die Zusammensetzung der Lösung fällt bekanntlich fast immer allein der Nachdruck. Völlige Kenntnis des beim Zusammenbringen zweier Körper eintretenden Zustandes verlangt aber nicht weniger Berücksichtigung des Dampfes, falls derselbe vorhanden, daher auch dessen Tension. Zwei Bestimmungen liegen demnach vor, die getrennt zu behandeln sind:

- a. Die Löslichkeitsbestimmung; b. die Tensionsbestimmung

a. Die Löslichkeitsbestimmung. Die Bestimmungsweise zum Ausgang wählend, sei hier das Verfahren (eine der vielen Methoden) erwähnt, das zuletzt in meinem Laboratorium

Fig. 10. Anwendung fand; es wurde von Goldschmidt¹⁾



beschrieben und ist eine Abänderung des Meyer-v. Deventerschen²⁾ unter Benutzung von Witts Rührer. Die Raabesche Turbine treibt den bekannten Rührer *AB*, welcher durch ein Glasrohr *C* getragen wird; durch die Achse geht eine Stange *D*, welche, nach eingetretener Sättigung, das Abfließen der Lösung erlaubt, die durch einen Baumwollpfropf *F* ins Wägegglas *E* eintreten kann. Die Angabe des Analysenresultates ist vielfach abgeändert worden, am schärfsten ist dieselbe offenbar, falls sie dem Gewichte nach geschieht. Die Wahl ist dann frei, ob man sie (mit Gay-Lussac) auf 100 Tle. Lösungsmittel oder (mit Etard) auf 100 Lösung beziehen will; letzteres hat den Vorteil, dass die die Bezeichnung zur Temperatur angehenden Kurven meistens etwas mehr geradlinig laufen und auch, dass die sehr starken Löslichkeiten bequemer zum Ausdruck kommen, da sie offenbar das Maxi-

mum 100 nicht übersteigen, während sie im ersten Falle bis ins Unendliche gehen können.

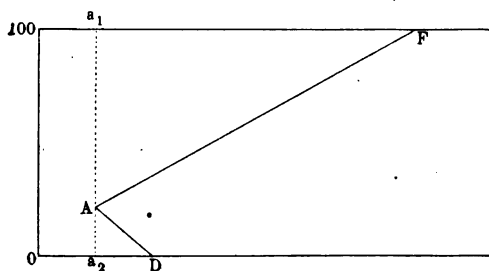
Verfolgen wir die so erhaltenen Resultate in einigen Fällen möglichst weit. So ist, zunächst bei ansteigender Temperatur, wohl das Silbernitrat ein einfaches Beispiel, das von Etard³⁾ bis weit oberhalb 100° und dann natürlich im zugeschmolzenen Rohr untersucht wurde (derart, dass gewogene Mengen Salz und Wasser unter Schütteln soweit erhitzt wurden, dass völlige Lösung eintrat). Das Resultat war von 55° an:

$$\gamma = 81 + 0,1328 t,$$

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 153. — ²⁾ l. c. 5, 559. — ³⁾ Comptes rendus 108, 176.

woraus für $\gamma = 100$, $t = 198$, d. h. bei 198° ist die Löslichkeit des Silbernitrates eine unbegrenzte geworden. Diese Temperatur fällt mit dem Schmelzpunkte des Salzes zusammen und so schließt hier die Löslichkeitskurve im Schmelzpunkt ab; bei einigen anderen Salzen wurde daselbe gefunden. Bemerkt sei jedoch, daß diese Erscheinung nicht allgemein zu sein braucht und eine zweite Möglichkeit (von der auch nachher Beispiele) vorliegt, wobei das geschmolzene Salz eine zweite Schicht unter der gesättigten Lösung bildet. Tragen wir obiges Resultat graphisch ein, derart, daß die Temperatur nach rechts, γ nach

Fig. 11.



oben angebracht wird, und sehen wir vom Knick ab, den die Linie (γ , t) bei 58° , infolge einer Änderung der Krystallform beim Silbernitrat, zeigt, so fragt sich, wo die Linie nach links, bei niederen Temperaturen also,

abschließt. Es handelt sich dann um die Erscheinungen, welche bei Abkühlung einer gesättigten Lösung auftreten: es wird zunächst Salz auskrystallisieren, bis die Temperatur auf $-6,5^\circ$ sinkt, wo die gesättigte Lösung zu gefrieren, Eis auszuschcheiden anfängt; sie ändert dann ihre Zusammensetzung nicht mehr, indem zugleich Eis und Salz sich ausscheiden, und sie erstarrt zu einem festen Gemenge beider, zu einem sogenannten Kryohydrat¹⁾, dessen Zusammensetzung derjenigen der Sättigung beim Gefrierpunkt entspricht; die bei diesem Festwerden konstant bleibende Temperatur wird die kryohydratische Temperatur genannt. Die gänzlich durchgezogene Linie läuft also

¹⁾ Diese Kryohydrate sind früher (zumal von Guthrie) als chemische Verbindung aufgefaßt; daß es sich um Mischungen handelt, zeigt z. B. das Mikroskop bei gefärbten Salzen ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$); auch kann sich die Zusammensetzung dieser sog. Hydrate ändern, falls das Gefrieren bei anderem Druck stattfindet (Roloff, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 325).

vom kryohydratischen Punkt A bis zum Schmelzpunkte F (Fig. 11, a. v. S.). Nun läßt sich diese graphische Entwicklung noch weiter durchführen, indem man berücksichtigt, daß man bei einer Lösung willkürlich die eine Substanz als Lösungsmittel, die andere als gelösten Körper betrachten kann; die Lösung ist wesentlich eine Mischung, aus der sich bei geeigneten Temperatur- und Mengenverhältnissen einer der beiden Bestandteile fest ausscheidet; es liegt dann sog. Sättigung an diesem Bestandteil vor: mit anderen Worten AF bezieht sich auf Sättigung an Silbernitrat. Bei A fängt jedoch eine zweite Linie an, die sich auf Sättigung am zweiten Körper im festen Zustande, an Eis also, bezieht. Diese Linie ist von A bis D (0° , Schmelzpunkt des Eises) zu ziehen, entsprechend der Zusammensetzung der stets mehr verdünnten Lösungen, welche bei bis zu 0° ansteigender Temperatur an Eis gesättigt sind. Nun rückt aber gleichzeitig das Liniensystem FAD in ein etwas anderes Licht; es war bis jetzt der Gesamtausdruck aller möglichen an Salz oder Eis gesättigten Lösungen; es ist aber ebensogut aufzufassen als die Gesamtheit aller möglichen Schmelzpunkte, welche, einerseits vom Eis ausgehend, durch Zusatz von Silbernitrat von D bis A führen; anderseits von Silbernitrat durch Wasserzusatz von F bis A ¹⁾.

Das so benutzte Zeichenfeld ist nun durch eine geeignete Hilfslinie leicht in Stücke zu zerteilen, deren jedes seine physikalische Bedeutung hat. Wird unter Verhältnissen, die durch die rechts von FAD liegenden Felder ausgedrückt werden, gearbeitet, so entstehen, unabhängig von den Mengenverhältnissen, homogene Mischungen, welche vom geschmolzenen Silbernitrat bis zum geschmolzenen Eise führen und sämtliche sog. ungesättigte Lösungen umfassen; links von A , unterhalb der kryohydratischen Temperatur, wo wir noch die Hilfslinie a_1a_2 ziehen, stellt das Feld die Verhältnisse dar, unter denen beide Körper fest nebeneinander bestehen. Dann bleiben nur noch die Felder a_1AF und a_2AD ; sie

¹⁾ Diese kryohydratische Temperatur A ist also offenbar die tiefste Temperatur, welche durch Zusammenbringen von Silbernitrat und Eis zu erhalten ist.

entsprechen instabilen Zuständen mit Uebersättigung, resp. an Silbernitrat ($a_1 FA$) und an Eis ($a_2 AD$); letztere bezeichnet man gewöhnlich als Unterkühlung.

Schließlich kommt es noch darauf an, zu bemerken, daß bei den in Zeichnung gebrachten Bestimmungen eine stillschweigende Voraussetzung gemacht ist: die Löslichkeit und der Gefrierpunkt sind auch abhängig vom Druck, wiewohl in geringem Grade, wie aus den früheren thermodynamischen Betrachtungen und aus nachstehenden Beispielen hervorgeht: Chlorammonium, das sich unter Ausdehnung löst, vermindert seine Löslichkeit um 1 Proz. durch 160 Atmosphären; Kupfersulfat, das sich unter Kontraktion löst, vermehrt die seinige um 3,2 Proz. bei 60 Atmosphären.

Diese Änderung ist eine so geringe, daß sie bei den gewöhnlichen Bestimmungen außer Betracht kommt; jedoch schon bei denjenigen weit über 100° im geschlossenen Rohr ausgeführten Bestimmungen von Etard verhält sich die Sache etwas anders und so läßt sich die obige Bezeichnungsweise nur streng aufrecht halten, falls beigefügt wird, daß der betreffende Druck der Maximaltension der untersuchten Lösung entspricht; bei dieser Überlegung geben die in der graphischen Zeichnung vorkommenden Punkte und Linien folgendes an:

AF: Zusammensetzung der Mischung, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silbernitrat und Dampf;

AD: diejenige bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eis und Dampf;

A: diejenige bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silbernitrat, Eis und Dampf;

D: Temperatur, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eis, Wasser und Dampf;

F: Temperatur, bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem, flüssigem Silbernitrat und dessen (wenn auch sehr verdünntem) Dampf.

Wenn in dieser Weise der speciell gewählte Fall behandelt ist, mag als selbstverständlich beigefügt werden, daß jedes Körperpaar zu vollkommen entsprechenden Ergebnissen führt, falls nur eine sog. einfache Löslichkeit besteht und die festen Körper

als solche nicht mischbar (isomorph) sind; man kann ein Salz und Wasser, man kann ein Salzpaar nehmen, ein Paar organische Verbindungen, ein Paar Metalle. Ein Beispiel sei hinzugefügt:

Naphtalin	Paratoluidin	Schmelzpunkt
100	0	79,3
80	20	68,2
50	50	50,3
34	66	38,1
31	69	29,1
29	71	34,6
25	75	35,3
20	80	36,6
0	100	38,9

Derartige Gemische zeigen den angegebenen Erstarrungspunkt, bei denen sich bis 69 Proz. Paratoluidin das Naphtalin zuerst ausscheidet, bei höherem Gehalt das Paratoluidin; diesem anfangenden Erstarren unter Ausscheidung eines der Bestandteile folgt dann bei 29,1° die gleichzeitige Ausscheidung von beiden bis zum gänzlichen Festwerden.

Die Konzentration bei der einfachen Löslichkeit, thermodynamisch betrachtet. Bei Berücksichtigung der Analogie zwischen Lösungen und Gasen ist der Akt des Lösens mit demjenigen der Verdampfung vergleichbar und die Sättigung mit dem Eintreten der Maximaltension. Wenden wir also zunächst die thermodynamische Grundgleichung:

$$AVdP = q \frac{dT}{T} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

an und führen wir den Begriff der Konzentration C hierin als die in der Volumeinheit (Kubikmeter) vorhandene Menge (in Kilogrammolekülen) ein; mathematisch also:

$$C = \frac{1}{V} \quad \text{und} \quad \frac{AdP}{C} = \frac{qdT}{T} \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

Bei Anwendung der Boyle-Gay-Lussac-Avogadroschen Gesetze:

$$APV = 2T$$

entsteht also:

$$AP = 2CT \quad \text{und} \quad AdP = 2CdT + 2TdC,$$

was bei Einführung in (2) folgende Beziehung ergibt:

$$\frac{d \iota C}{dT} = \frac{q - 2T}{2T^2},$$

darin hat nun aber $q - 2T$ eine einfache physikalische Bedeutung, indem q sich auf die Verdampfungswärme (des Kilogrammoleküls) inhaltlich der dabei geleisteten äußeren Arbeit bezieht. Wenn diese Arbeit APV sich obiger Gleichung entsprechend gerade zu $2T$ ergibt, wird $q - 2T$ die Wärme, welche nur für die Änderung des Aggregatzustandes benutzt wird; sie sei als innere latente Wärme bezeichnet und durch Q dargestellt, also

$$\frac{d \iota C}{dT} = \frac{Q}{2T^2}.$$

Bei Anwendung auf verdünnte Lösungen bleibt alles ungeändert, nur daß Q hier die direkt kalorimetrisch bestimmte Wärme bezeichnet, die beim einfachen Lösen absorbiert wird, da hierbei keine äußere Arbeit geleistet wird. Folgende Beispiele¹⁾ mögen zur Prüfung dienen, wobei man sich auf Lösungen von Nichtelektrolyten zu beschränken hat, da sich Avogadros Satz nur auf diese übertragen läßt. Die Gleichung wird in der integrierten Form angewandt, unter Annahme also von Konstanz in Q , was annähernd zutrifft:

$$\iota \frac{C_1}{C_2} = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Da der Konzentrationsquotient auftritt, kann man die Einheit, in der die betreffende Größe ausgedrückt wird, willkürlich wählen.

Substanz	Konzentration	Temperatur	$Q/1000$ berechnet	$Q/1000$ gefunden
Bernsteinsäure	2,88	0		
"	4,22	8,5	6,9	6,7
Benzoesäure	0,1823	4,5		
"	2,1931	75	6,7	6,5
Salicylsäure	0,16	12,5		
"	2,44	81	9	8,5
Borsäure	1,947	0		
"	2,92	12	5,2	5,6
Phenol	7,12	1		
"	10,2	45	1,2	2,1
Mercurichlorid	6,57	10		
"	11,84	50	2,7	3

¹⁾ van't Hoff, Kongl. Svenska. Akad. Handl. 1886, p. 38.

Um die Grundgleichung (1) allgemein anwendbar zu machen, wäre die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Konzentration auch für nicht verdünnte Lösungen anzusetzen. Dieselbe ist bis jetzt unbekannt. Führt man dieselbe in allgemeiner Form $\left(\frac{dP}{dC}\right)_T$ ein, so ist dennoch ein Resultat zu erzielen, das Beachtung verdient. Wir können dann die in Gleichung (1) vorkommende Zunahme des osmotischen Drucks mit der Temperatur $\frac{dP}{dT}$ zerlegen in den Teil, welcher Folge von der Temperaturzunahme allein ist $\left(\frac{dP}{dT}\right)_C$, und denjenigen, welcher durch die begleitende Konzentrationsänderung veranlaßt wird, also:

$$\frac{dP}{dT} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_C + \left(\frac{dP}{dC}\right)_T \frac{dC}{dT}.$$

Die gesuchte Beziehung zwischen Konzentration und Temperatur stellt sich dann wie folgt heraus:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{\frac{dP}{dT} - \left(\frac{dP}{dT}\right)_C}{\left(\frac{dP}{dC}\right)_T}.$$

und, nach Anwendung von Gleichung (2):

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{q - q_C}{A T \left(\frac{dP}{dC}\right)_T} = \frac{Q}{A T \left(\frac{dP}{dC}\right)_T},$$

darin ist q die Wärme, welche aufgenommen wird, falls ein Molekülkilogramm sich in reinem Lösungsmittel bis zur Sättigung löst, q_C diejenige, welche beim Uebergang dieses reinen Lösungsmittels in gesättigte Lösung (durch Mischung mit einer unendlich großen Menge davon) absorbiert wird; $q - q_C$ oder Q ist demnach die Wärme, welche theoretisch aufgenommen werden mußte, falls die Substanz durch ihre gesättigte Lösung aufgenommen würde, ein Wert, der sich also nur als Grenzwert ermitteln läßt und demnach wohl „ideale Lösungswärme“ genannt wird. Wichtig ist und das ist eben bei obiger

Gleichung bis jetzt Hauptsache, daß die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur $\frac{dl C}{dT}$ oder $\frac{dC}{dT}$, dem Zeichen nach durch Q bestimmt wird; da ja $\frac{dP}{dC}$, die Zunahme des osmotischen Drucks mit der Konzentration, positiv ist. Als Beispiel sei beigelegt, daß, entsprechend stattfindender Wärmeabsorption beim Lösen der großen Mehrzahl fester Körper, auch deren Löslichkeit mit der Temperatur anwächst, sonst umgekehrt. Die seltenen Fälle, wo Umgekehrtes stattfindet, sind eben deshalb merkwürdig und seien durch einige Beispiele erläutert ¹⁾:

1. Beim Kalk nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab; ebenso beim Calciumpropionat, -butyrat, -valerat; ebenfalls beim Baryumvalerat und -kapronat, schließlic beim Zinkbutyrat. In sämtlichen Fällen ist die Präcipitationswärme ebenfalls negativ, d. h. beim Lösen entwickelt sich Wärme.

2. Bei einigen Körpern, wie Gips und einzelnen der oben genannten organischen Salze, zeigt sich ein Maximum der Löslichkeit und also bei dieser Temperatur eine Zeichenumkehr in der Löslichkeitsänderung. Dieselbe geht mit einer Änderung im Zeichen der Präcipitationswärme Hand in Hand; ist letztere bei einer Temperatur Q_T und bei einer anderen Q_{T+t} , so läßt sich ein Kreisprozeß ohne Arbeitsleistung denken, wo bei T Salz ausfällt: Wärme Q_T ; dann werden Salz und Lösung um t erhitzt: Wärme $-c't$; bei $T+t$ wird wieder das Präcipitierte in Lösung gebracht: Wärme $-\varphi_{T+t}$, und dann die Lösung um t abgekühlt: Wärme $c''t$, wo c' und c'' resp. die spezifische Wärme von Salz + Lösung getrennt und von Salz + Lösung gelöst; also:

$$Q_T + t(c'' - c') = Q_{T+t}.$$

Ist der Wert $c'' - c'$ im allgemeinen klein, so kann dennoch, falls auch Q nicht groß ist, durch denselben bei einer bestimmten Temperatur Q Null werden und danach sein Zeichen ändern.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 63 bis 65.

Beim Gips ist solches nach Berthelots Bestimmungen eben unweit 35° der Fall, wo Q von positiv negativ wird; damit stimmt also das bei dieser Temperatur gefundene Löslichkeitsmaximum.

Auch das Umgekehrte, ein Löslichkeitsminimum, tritt dann und wann, z. B. beim Zinkbutyrat, auf, und ist dann wohl von der entsprechenden thermischen Merkwürdigkeit begleitet ¹⁾.

2. Dann treten aber noch plötzliche Änderungen der Löslichkeitszunahme auf, die von einer bei bestimmter Temperatur eintretenden Änderung im Lösungskörper herrühren; dieser kann seine Krystallform ändern, er kann schmelzen, er kann Krystallwasser verlieren. Da diese Verwandlungen sämtlich von Wärmeabsorption begleitet sind, ändern sie alle die Präcipitationswärme im gleichen Sinne, machen dieselbe kleiner, und dasselbe geschieht somit auch mit dem Werte $\frac{dC}{dT}$, welcher also an dieser Stelle einen Knick nach abwärts zeigen wird. Geht dies so weit, daß eine positive Präcipitationswärme negativ wird, so ändert sich die Löslichkeitszunahme in -abnahme, wie das altbekannte Beispiel Natriumsulfat bei 32,6°. Seitdem ist speciell durch Etards bis zu hohen Temperaturen gehende Versuche erwiesen, daß fast sämtliche Sulfate (z. B. Kupfersulfat) bei gegebener Temperatur, bis zu welcher die Löslichkeit ansteigt, unter Krystallwasserverlust eine weitere Löslichkeitsabnahme zu zeigen anfangen, welche eine schließlic eintretende fast gänzliche Unlöslichkeit zur Folge hat. Gerade das Umgekehrte also wie beim Silbernitrat, wo die Löslichkeit schließlic eine unendlich große wird.

b. Die Tension bei der einfachen Löslichkeit.

α) Die Maximaltension; thermodynamische Anwendung. Die Mitbetrachtung des beim Gleichgewicht, also auch beim Lösungsakt vorhandenen Dampfes, welche zur völligen Einsicht in die Gleichgewichtserscheinung selbstverständlich notwendig ist, tritt allmählich mehr in den Vordergrund, weil sie der

¹⁾ Vergl. Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 63.

Thermodynamik zugänglich ist. Gestalten sich auch die diesbezüglichen Gleichungen für Übergang in Lösung und für Dampfbildung analog, falls nur im einen Falle der osmotische, im anderen der Gasdruck berücksichtigt wird, so gewährt doch die leichte experimentelle Zugänglichkeit dem Gasdruck einen Vorteil und sind auch dem entsprechend die hier zu erhaltenden Gleichungen geprüft.

Für die Maximaltension der gesättigten Lösung läßt sich sofort die Gleichung

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

anwenden, da der Dampf für die bis jetzt untersuchten wässrigen Lösungen genügend für Anwendung der bekannten Gasgesetze verdünnt ist. Die Bedeutung von q erfordert eine genaue Umschreibung, da es sich hier um die Kondensationswärme vom Molekülkilogramm, also von 18 kg Wasser handelt, jedoch unter Mitberücksichtigung, daß sich diese 18 kg zu gesättigter Lösung umbilden. Diese Wärmeentwicklung läßt sich also in zwei Teile zerlegen, und zwar die Wärme q_l , welche mitgeteilt wird, falls die geeignete Menge gesättigter Lösung in 18 kg Wasser und gelöstes Salz zerfällt, und dann die latente Verdampfungswärme L des reinen Wassers. Nun ist erstere Gröfse auch die Wärme, welche bei Sättigung frei wird, also im allgemeinen negativ, so daß klarheitshalber die Summe durch $L - q_l$ dargestellt sei. Der im allgemeinen gegenüber q_l grofse L -Wert macht diese Summe durchwegs positiv, so daß, wie ohnehin zu vermuten, die Maximaltension der gesättigten Lösung mit der Temperatur steigt. Doch sei auf eine mögliche Eigentümlichkeit hingewiesen. Falls die Löslichkeit eine sehr grofse wird, kann auch q_l dermaßen steigen, daß sie L gleich kommt und übersteigt, d. h. die Tensionskurve steigt anfangs mit der Temperatur, zunächst rasch, allmählich weniger, um schließlic zu sinken. Beim früher besprochenen Silbernitrat leuchtet dies sofort ein, da die Zusammensetzung der Lösungen schließlic, bei 198°, derjenigen des reinen Salzes entspricht und also die wohl bis über 100° stark ansteigende Tension bei 198° auf unweit

Null herabkommt. Direkte Beobachtung liegt bei der Lösung des Chlorcalciumhydrats ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) vor, wo folgende Tensionsangaben erhalten wurden¹⁾:

20°	25°	28,5°	29,5°	30,2°
5,62	6,7	7,02	6,91	6,7

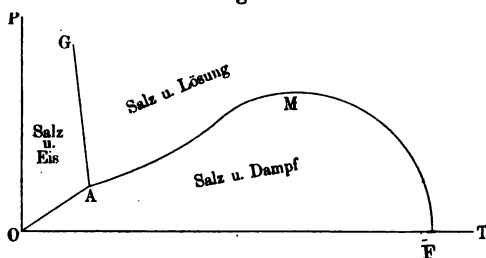
also ein Maximum bei 28,5°. Daselbe entspricht nach den Versuchen auch einer gesamten latenten Wärme von ± 0 , welche in der Nähe dieser Temperatur eine Umkehr im Zeichen aufweist; auch ist der berechnete und der thatsächlich gefundene Wert von

$\frac{dlp}{dT}$ im wesentlichen übereinstimmend:

t	p (mm Bromnaphthalin)	q	$\frac{dlp}{dT}$ (berechnet)	$\frac{dlp}{dT}$ (gefunden)
0°	18	40 807	0,0626	0,105
10	32	30 490	0,0545	0,047
20	52	17 145	0,0438	0,043
25	62	8 220	0,0305	0,026
27	64	2 480	0,0122	0,012
28	64,5	1 575	0,0094	+
28,5	65	210	0,0014	0
29	64,5	— 1 400	— 0,012	—
29,5	64	— 8 700	— 0,045	—
30	61	— 8 900	∞	∞

Wie schon für Silbernitrat einleuchtete, sinkt die zunächst allmählich ansteigende Maximaltension schliesslich auf Null herab

Fig. 12.



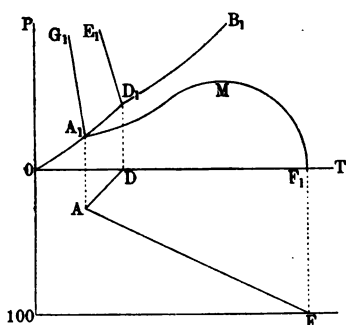
(oder, streng genommen, auf die Tension des Salzes bei seinem Schmelzpunkte). Die Tensionskurve muß also, nachdem sie anfangs ansteigt wie AM , Fig. 12, durch ein Maximum M hindurch auf OT in F herunterkommen. Zur größeren Klarheit sei noch die Frage nach dem $\frac{dP}{dT}$ -Wert eben bei diesem Endpunkte F erledigt.

¹⁾ Bakhuis Roozeboom, Rec. des trav. chim. 8, 78.

Zu berücksichtigen ist dann, daß der Wert von q , der schon durch die Lösungswärme negativ geworden ist, schliesslich, da die Löslichkeit beim Schmelzpunkte eine unendlich grosse wird, unendlich gross negativ werden muß, was also $\frac{dlp}{dT}$ und $\frac{dp}{dT} = -\infty$ macht, d. h. die Tensionskurve sinkt schliesslich in F vertikal ab, wie in der Fig. 12 angegeben.

Vervollständigen wir diese graphische Darstellung, indem wir bis zur kryohydratischen Temperatur A zurückgehen, und stellen wir durch AG die Änderung dieser Temperatur mit steigendem Druck dar, so wird die Zeichenebene in Felder geteilt, deren jedem wieder seine Bedeutung zukommt:

Fig. 13.



OAMF weist die Existenzbedingungen an für Salz und Dampf; *OAG* für Salz und Eis; *GAM* für Salz und Lösung.

Den Linien entsprechen folgende Zustände: *AMF* Salz, Dampf und Lösung; *AG* Salz, Eis und Lösung; *OA* Salz, Eis und Dampf.

100 ————— F

In *A* sind nebeneinander Salz, Eis, Lösung und Dampf möglich und dieser Punkt ist demnach als Quadrupelpunkt zu bezeichnen; er fällt praktisch mit dem kryohydratischen Punkte zusammen, nur mit der Beifügung, daß er die kryohydratische Temperatur nicht bei Atmosphärendruck, sondern bei Maximal-tension der gesättigten Lösung ist.

Nun ist obige Zeichnung insoweit unvollständig, als sie nur die gesättigten Lösungen aufführt; um auch die ungesättigten und diese bis zur äussersten Grenze, bis zum Wasser, mit einzutragen, ist eine geeignete Kombination der obigen Fig. 12 mit 11, S. 25, und 4, S. 9, nötig in Form einer Projektion, Fig. 13. Wählen wir dabei DAF , die Zusammensetzung angegebende Fig. 11, als horizontale Ebene, so kann auf die Vertikalebene $E_1D_1B_1$, das

Tensionsbild Fig. 4, aufgetragen werden. D liegt dann auf der Achse OT ; A ist durch die Projektionen A_1 und A gegeben. Das Tensionsbild $E_1 D_1 B_1$ bezieht sich, wie früher in Fig. 4, links von $E_1 D_1$ auf Eis, rechts auf Wasser. D_1 entspricht dann der Tension von reinem Wasser beim Gefrierpunkte und liegt also oberhalb $A_1 M$, die sich auf die gesättigte Lösung bezieht; auch liegt D_1 in der Fortsetzung der Kurve OA_1 , die ja, wie $A_1 D_1$, die Tension des Eises angiebt; dann geht von D_1 nach rechts die Tensionskurve für Wasser aus. Weiter läßt sich von D_1 nach oben die Grenze zwischen Wasser und Eis $D_1 E_1$ durchziehen und von A_1 die Linie $A_1 G_1$ der kryohydratischen Drucke, welche in der horizontalen Projektion mit einer für die entsprechende Zusammensetzung der kryohydratischen Lösungen für verschiedene Drucke zusammenfallen würde. Die neu hinzugekommenen Felder, die nur durch Projektionen angegeben sind, beziehen sich jetzt auf die früher nicht aufgenommenen Zustände:

$FMADB$ ungesättigte Lösung und Dampf, begrenzt durch AMF für die gesättigte Lösung, durch DB für das Wasser und durch AD für die Gefrierpunkte.

$GADE$ ungesättigte Lösung und Eis, begrenzt durch GA für die kryohydratischen Zustände, durch ED für das Wasser und durch AD für die Schmelzpunkte.

β) Die Tension der ungesättigten Lösung. Die bisher entwickelten Anschauungen und Ergebnisse bezogen sich wesentlich auf den Zustand der sog. Sättigung, insoweit wenigstens, als dieselben thermodynamisch verfolgt wurden; nur in der schließlich eingeführten umfassenden graphischen Darstellung fanden auch die ungesättigten Zustände wenigstens einen angedeuteten Platz. Scharf ließe sich dieselbe durch eine Reihe von Bestimmungen mit stufenweise steigenden Konzentrationen ermitteln. Jede so erhaltene Tensionskurve würde wieder einer Gleichung:

$$\frac{dl p_1}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

entsprechen, wo nur der Wert q für jeden Fall an sich zu betrachten ist und der Wärme entspricht, welche sich entwickelt, falls 18 kg Wasserdampf, nach Kondensation unter Wärmeentwicklung L , sich zur betreffenden Lösung umwandeln (etwa durch Mischung mit einer unendlich großen Menge derselben) unter Wärmeentwicklung l ; also:

$$\frac{dl p_1}{dT} = \frac{L + l}{2T^2}.$$

Kann diese Verdünnungswärme l , wie bei sehr verdünnten Lösungen, vernachlässigt werden, so wird, unter Hinzuziehung der Gleichung für reines Lösungsmittel:

$$\frac{dl p}{dT} = \frac{L}{2T^2},$$

die Beziehung erhalten:

$$\frac{dl p - dl p_1}{dT} = \frac{dl \frac{p}{p_1}}{dT} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{p}{p_1} = \text{konstant};$$

der Inhalt des Baboschen Gesetzes also, wonach der Quotient der Tension von Lösung und Lösungsmittel sich mit der Temperatur nicht ändert, was bekanntlich nur als Grenzzgesetz bei steigender Verdünnung zutrifft.

Der Wert dieses konstanten Quotienten läßt sich schließlich durch einen einfachen Kreisprozeß ermitteln, indem einer Lösung, die 1 Kilogrammolekül Gelöstes auf a Kilogrammolekül Lösungsmittel enthält, osmotisch a kg Lösungsmittel entzogen werden unter Aufwand einer Arbeit $2T$. Durch Verdampfen bei p , Ausdehnen, bis der Druck auf p_1 gekommen ist, Kondensieren bei p_1 in Berührung mit Lösung wird der Kreis geschlossen, wobei die Verdampfungs- und Kondensationsarbeit sich ausgleichen und nunmehr die Ausdehnungsarbeit als

$$2 a T l \frac{p}{p_1}$$

gewonnen wird. Da der Kreisprozeß ohne Temperaturänderung durchgeführt wurde, muß auch die totale Arbeitsleistung Null sein und so entsteht die Gleichung:

$$2T = 2aTl \frac{p}{p_1}$$

oder

$$l \frac{p}{p_1} = \frac{1}{a}.$$

Da im Grenzfall dieser Wert $l.p - l.p_1$ zu $\frac{p - p_1}{p}$ wird, ist auch:

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{1}{a},$$

was dem bekannten Raoult'schen Satze entspricht, daß die relative Tensionsabnahme dem Verhältnisse zwischen Molekühlzahl von Gelöstem und Lösungsmittel entspricht.

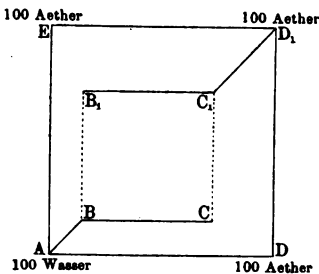
2. Die gegenseitige Löslichkeit.

Der gewählten Reihenfolge entsprechend, nach der zuerst ein Körperpaar ohne wesentliche Mischung kurz behandelt wurde, hierauf die sogenannte einfache Löslichkeit, wo von den zwei Körpern nur der eine (die Flüssigkeit, das Lösungsmittel) den anderen (die lösliche, feste Substanz) aufnimmt, tritt jetzt ein dritter Fall auf, indem beide Körper einander aufzunehmen im Stande sind. Bekanntlich tritt dieser dritte Fall bei vielen Flüssigkeitspaaren auf, wie z. B. Aether und Wasser, und so wird dessen Behandlung sich auch den dort beobachteten Fällen anschließen. Zunächst sei dabei die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten, dann die des Dampfes berücksichtigt.

a. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten. Grundsatz ist hier, daß die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten unabhängig von der Menge der Bestandteile ist, falls dieselbe nur derartig ist, daß keine der beiden Schichten zum Verschwinden kommt und falls auch Gelegenheit zur Dampfbildung besteht. Betrachten wir z. B. bei beliebiger Temperatur, was beim Zusammenbringen von Wasser und Äther geschieht, indem alle möglichen Mengenverhältnisse berücksichtigt werden.

Zunächst Wasser allein, dann der erste allmählich steigende Zusatz von Äther, wobei eine allmählich konzentriertere Lösung von Äther in Wasser entsteht. Schliesslich tritt dann Sättigung auf, die zweite Schicht bildet sich und besteht aus Äther, worin das Maximum von Wasser gelöst ist. Bei vermehrtem Ätherzusatz wird nun die Menge der wässerigen Schicht allmählich kleiner, die der anderen Schicht steigt aber, und, was die in Rede stehende Hauptsache ist, die Zusammensetzung der beiden Schichten ändert sich als eine beiderseits der Sättigung entsprechende nicht, bis so viel Äther

Fig. 14.



zugesetzt ist, daß die wässerige Schicht verschwindet; dann entsteht eine allmählich verdünntere Lösung von Wasser in Äther.

Graphisch läßt sich das durch die nebenstehende Fig. 14 darstellen. Sämtliche Möglichkeiten von 100 Wasser bis 100 Äther sind auf AD und AE aufzutragen: auf AD

die angewandten Mengen, auf AE die entstehenden Mischungen; AB entspricht dann der Zusammensetzung ungesättigter Lösungen von Äther in Wasser und teilt den Winkel EAD in gleiche Teile, falls $AD = AE$ genommen ist. Bei B tritt dann die zweite Schicht auf, deren Zusammensetzung durch B_1 ausgedrückt wird; diese Zusammensetzung bleibt ungeändert, entsprechend dem horizontalen Lauf von BC und B_1C_1 , bis schliesslich in C_1D_1 die Lösung von Wasser in Äther in reinen Äther übergeht. Ein leicht zu übersehender Faktor ist hierbei stillschweigend vorausgesetzt, und zwar, daß die Gelegenheit zur Dampfbildung gegeben ist. Ist dieser Dampf nicht vorhanden, dann ist auch die Zusammensetzung der Schichten eine wechselnde, je nach dem Druck, der auf der Flüssigkeit lastet; dieser Druck ist, falls Dampfbildung möglich ist und es sich nur um Wasser und Äther, also auch um Abschlufs von Luft handelt, immer konstant, entsprechend der Maximaltension einer gesättigten Lösung von Äther in Wasser oder Wasser in Äther.

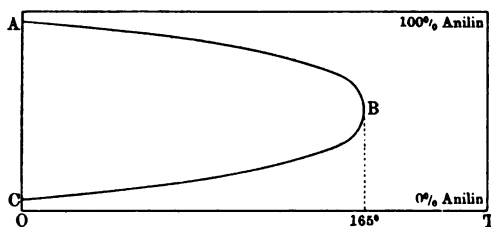
Die Untersuchung des Gesamtverhaltens bei irgend einem Flüssigkeitspaar kommt also wesentlich auf die Bestimmung bei verschiedenen Temperaturen der durch BC und B_1C_1 angeordneten Verhältnisse an:

So sei z. B. aus den Bestimmungen Alexejeffs¹⁾ eine Reihe vorgeführt. Die Versuche wurden derart angestellt, daß gewogene Mengen, etwa von Anilin und Wasser, in Röhrchen erhitzt wurden, bis vollständige Mischung eintrat, bis also der Punkt B erreicht wurde. Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur	16°	55°	77°	142°	156°	164°	157°	68°	39°	25°	8°
Proz. Anilin	3,1	3,6	5,3	14	21	37	74	94	94,6	95	95,4

Diese Versuche sind in Fig. 15 graphisch dargestellt: die Zusammensetzung der beiden Schichten ist also durch ABC wiedergegeben, die Temperatur auf OT abgemessen; der Punkt B ,

Fig. 15.



der bei 165° erreicht ist, entspricht dann der vollständigen Mischbarkeit. Dieselbe schließt die Reihe der sämtlichen bis dahin behandelten Möglichkeiten ab:

- Nichtmischbarkeit (ziemlich allgemein bei festen Körpern);
- die einfache Löslichkeit, wo nur der eine Körper den andern aufnimmt (ziemlich allgemein beim Vorhandensein eines festen und flüssigen Körpers nebeneinander);
- die gegenseitige Löslichkeit (zwei Flüssigkeiten);
- die vollständige Mischbarkeit (immer bei Gasen).

Es sei hinzugefügt, daß diese Temperatur der eintretenden vollkommenen Mischbarkeit für Flüssigkeitsmischungen mit der kritischen Temperatur für einzelne Flüssigkeiten vergleichbar

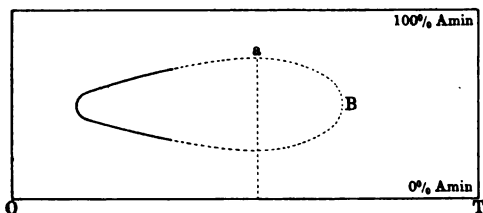
¹⁾ Ann. de chim. et de phys. 1886, 28, 805.

ist ¹⁾. Wahrscheinlich wird dieselbe, sowie die begleitenden Verhältnisse von Druck und Zusammensetzung, bei Gesetzmäßigkeiten über Beziehung zwischen Eigenschaften von Flüssigkeitsmischungen und Temperatur eine ebenso große Rolle spielen, wie die kritische Temperatur bei den Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen.

Der obige Fall entspricht dem Verhalten der meisten Flüssigkeitspaare, also derjenigen mit einer nach oben gelegenen Mischungstemperatur, und daher gewährt die Behandlung eines entgegengesetzten Falles eigentümliches Interesse:

Dimethylamin und Wasser entmischen sich bei steigender Temperatur und haben bei sinkender Temperatur vollständige

Fig. 16.



Mischbarkeit. Thermodynamisch betrachtet, sieht man, in Verbindung mit dem bei der einfachen Mischbarkeit Erwähnten sofort ein, daß hier der Akt des Lösens mit Wärme-

entwicklung verknüpft sein muß, und daran schließt sich sofort die Erwägung, daß in diesen Fällen eine chemische Bindung, etwa Hydratbildung, eine Rolle spielen könne, wiewohl dieselbe damit durchaus nicht bewiesen ist; unwahrscheinlich ist aber die Existenz eines Dimethylaminhydrates nicht. Wäre dieselbe der Grund, so läßt sich erwarten, daß bei steigender Temperatur, welche dieser eventuellen, unter Wärmeentwicklung vor sich gehenden Hydratbildung entgegentritt, eine Löslichkeitszunahme sich wiederum einstellt und zu einer zweiten Mischbarkeitsgrenze *B* führt. Das ganze Bild entspräche dann etwa der Fig. 16.

Das in derartigen Fällen zu erwartende Löslichkeitsminimum (*a*) ist schon bei einigen Mischungen, z. B. Wasser und Butylalkohol, gefunden worden.

¹⁾ Orme Masson, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 500; Natanson, l. c. 9, 27.

b. Die Zusammensetzung des Dampfes und dessen Tension. Handelt es sich um zwei Flüssigkeitsschichten und darüberstehenden Dampf, so ist hervorzuheben, was von vornherein ersichtlich und auch zum Teil experimentell bestätigt ist: Der betreffende Dampf ist im Gleichgewicht mit den beiden Flüssigkeitsschichten; mit andern Worten, nimmt man einerseits mit Äther gesättigtes Wasser, anderseits mit Wasser gesättigten Äther, so werden beide Flüssigkeiten einen identischen Dampf abgeben, falls nur dafür Sorge getragen wird, daß durch diese Dampfabgabe in der Flüssigkeitszusammensetzung keine Änderung hervorgerufen wird. Diese Identität bezieht sich natürlich ebenso auf die Totalspannung wie auf die partielle Spannung beider Bestandteile. Nur ersteres ist bis jetzt nachgewiesen. Im Falle von Äther und Wasser fand Konowalow ¹⁾ bei 19,8°:

Ätherische Schicht:	Maximaltension	432,2 mm
Wässerige	"	430,1 "

3. Die völlige Mischbarkeit.

Die völlige Mischbarkeit, welche, wie schon bemerkt, die Endstufe der Mischungerscheinung bildet, verdient eine etwas eingehendere Behandlung mit Rücksicht auf die fraktionierte Destillation, welche von den hier obwaltenden Gesetzmäßigkeiten bedingt wird. Drei wesentliche Punkte sind dabei zu berücksichtigen.

1. die Zusammensetzung des Dampfes, welcher beim Sieden aus der flüssigen Mischung entweicht;
2. die Zusammensetzung des Dampfes, welcher beim Siedepunkte mit der Mischung im Gleichgewicht ist;
3. die Zusammensetzung des Dampfes, welcher der Mischung von niedrigstem Siedepunkte entspricht.

Über die Zusammensetzung des Dampfes, welcher beim Sieden entweicht, läßt sich nur soviel sagen, daß dieselbe nicht unbedingt zusammenfällt mit derjenigen des Dampfes, welcher

¹⁾ Wied. Ann. 14, 34, 219.

mit der Flüssigkeitsmischung im Gleichgewicht ist. Letzterer wird sich offenbar erst bei genügend langsamer Destillation bilden und entspricht der Zusammensetzung $P_1 M_1 : P_2 M_2$, wo P_1 und P_2 die Partialtension der Bestandteile, M_1 und M_2 deren Molekulargewicht vorstellt; schließlich ist $P_1 + P_2 = D$, wobei D dem Aufsendruck entspricht, bei dem das Sieden stattfindet.

Die Zusammensetzung des Dampfes, welcher der Mischung von niedrigstem Siedepunkte entspricht, ist für die fraktionierte Destillation in erster Linie maßgebend, da, wie auch die gewählte Konstruktion der betreffenden Apparate sein mag, die Vorrichtung immer darauf hinzielt, die Flüssigkeit oder Mischung vom niedrigsten Siedepunkte zu erhalten.

Fig. 17.

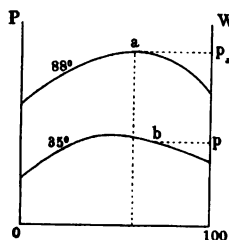


Fig. 18.

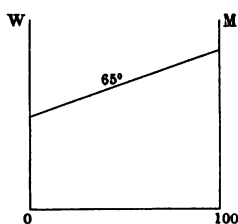
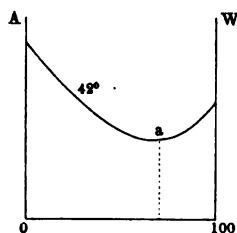


Fig. 19.



An der Hand von Konowalows Bestimmungen läßt sich dies mehr in Einzelheiten durchführen. Bei systematischer Bestimmung der Tensionen an verschiedenen Mischungen stellten sich drei Haupttypen heraus, die sich auch bei der Destillation als die Hauptfälle zeigen.

1. Im ersten Falle, von welchem Propylalkohol (P) und Wasser (W) als Beispiel angeführt sei, zeigt sich bei einer bestimmten Zusammensetzung, entsprechend a bei 88° in Fig. 17, ein Tensionsmaximum.

2. Im zweiten Falle, z. B. Methylalkohol (M) und Wasser (W), zeigt sich dies Maximum nicht, entsprechend Fig. 18.

3. Im dritten Falle, für welchen Ameisensäure (A) und Wasser (W) als Beispiel dienen mögen, zeigt sich ein Tensionsminimum, entsprechend a , Fig. 19.

Hieran anschließend läßt sich nun leicht die Frage beantworten: Wann siedet eine bestimmte Mischung der hier untersuchten Flüssigkeit? Dies findet bei der Temperatur statt, wo die in der Figur dargestellte Tension dem bestehenden Aufsendruck gleich wird; so wird z. B. beim Aufsendruck p , Fig. 17, das dem Mischungsverhältnis (b) entsprechende Gemenge bei 35° siedend. Welche Zusammensetzung der entwickelte Dampf, also das Destillat, dann hat, ergibt sich aus Konowalows Daten nicht.

Bei der fraktionierten Destillation kommt es, wie schon bemerkt, auf die Flüssigkeit oder Mischung mit niedrigstem Siedepunkte, also größter Tension an; bei einem Druck p_a (Fig. 17) wird also aus jeder Mischung von Propylalkohol und Wasser bei ideal geleiteter Fraktionierung eine der Zusammensetzung a entsprechende Mischung erhalten werden; das Resultat wird die Zerlegung der zu fraktionierenden Mischung in ein Destillat von der Zusammensetzung a und in ein Residuum sein, das, höher siedend, entweder Propylalkohol oder Wasser ist, je nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit vom einen oder vom anderen mehr enthielt, als der Zusammensetzung a entspricht. Eine vollständige Trennung ist also hier ausgeschlossen. Inwieweit die Destillation unter Druckverminderung hierin eine günstige Abänderung zu bringen vermag, wird dadurch entschieden, ob das auf niedere Temperaturen bezügliche Tensionsmaximum einer Zusammensetzung entspricht, die sich mehr von derjenigen der zu fraktionierenden Mischung entfernt. Es ließe sich hierüber schon etwas aus der Änderung der Tensionen beider Flüssigkeiten mit der Temperatur, resp. aus deren latenter Dampfwärme voraussagen. Es sei hinzugefügt, daß die vor kurzem vorgeschlagene fraktionierte Destillation mit Dampf¹⁾ einem Arbeiten bei niederem Druck entspricht.

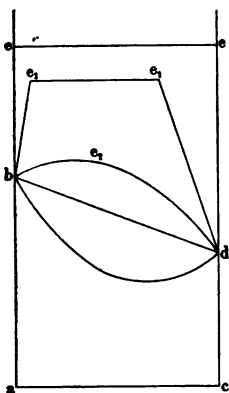
Der zweite Fall, für welchen oben die Mischung von Methylalkohol und Wasser als Typus gewählt wurde, ist in Bezug auf dasjenige, was beim Fraktionieren vor sich gehen kann, der einfachste.

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 39, 39.

Eine der beiden Flüssigkeiten, hier Methylalkohol, geht zunächst über, die andere bleibt zurück oder destilliert zuletzt.

Im dritten Falle ist zu unterscheiden, je nachdem die Flüssigkeit eine Zusammensetzung hat, die links oder rechts von der Mischung mit dem Tensionsminimum liegt; im einen Falle destilliert zunächst die Linksflüssigkeit, hier Ameisensäure, im anderen Wasser; in beiden bleibt eine dem Tensionsminimum entsprechende Mischung zurück. Mit dem ersten Falle stimmt dies also in der Hinsicht überein, daß auch dort eine vollkommene Trennung nicht zu erreichen war; jedoch hat hier die nicht fraktionierbare Mischung den höchsten, dort den niedrigsten Siedepunkt.

Fig. 20.



Abgesehen von der fraktionierten Destillation läßt sich die obige Zusammenstellung der drei Hauptfälle noch von anderer Seite betrachten, falls die teilweise und nicht mischbaren Flüssigkeitspaare hinzugezogen werden. Sämtliche fünf reihen sich aneinander an. Bei nicht mischbaren Flüssigkeiten läßt sich von vornherein das Tensionsbild graphisch geben, indem einerseits in *a*, Fig. 20, die Tension *ab* des einen Bestandteiles, in *c* diejenige *cd* des andern aufgetragen wird; sämtlichen Mischungen entspricht dann die Tension $ae = ab + cd$. Tritt eine teilweise Mischbarkeit auf, so ändert sich die Linie *beed*, indem statt der vertikal ansteigenden Tensionsverhältnisse *be* und *de* das durch *be'* und *de'* dargestellte allmähliche Anwachsen sich einstellt, welches dann durch die auf zwei Schichten bezügliche Horizontale *e'e'* verbunden wird. Da die Tension jedes der Bestandteile bei dieser teilweisen Mischbarkeit kleiner sein muss, als die des betreffenden Körpers an und für sich, so liegt auch die Linie *e'e'* unterhalb *ee*.

Durch die Existenz einer Maximaltension (bei Schichtenbildung) schließt sich nun diesem Fall der dritte an, bei dem völlige Mischbarkeit vorliegt, wo jedoch, wie bei Propylalkohol und Wasser, ein Tensionsmaximum bei bestimmten Mischungs-

verhältnissen vorliegt, wie dies durch be_2d dargestellt wird. Aus dieser Überlegung folgt nun aber unmittelbar, wo die Flüssigkeitspaare anzutreffen sind, welche sich durch eine konstant siedende Mischung mit niedrigem Siedepunkte unterscheiden: Nimmt man z. B. einerseits Wasser und dazu die Glieder irgend einer homologen organischen Reihe von Alkoholen, Säuren etc., so sind (da die höchsten Glieder sich mit Wasser nicht mischen, wohl aber häufig die Anfangsglieder) die oben erwähnten Paare mit niedrig siedender Fraktion bei Wasser und dem eben noch damit mischbaren Grenzglied, wie Allylalkohol, Propylalkohol etc., anzutreffen. Liegen dabei die Siedepunkte der beiden Einzel Flüssigkeiten ziemlich gleich, so ist die Erscheinung am auffallendsten, d. h. die Erniedrigung im Siedepunkte bei der konstant siedenden Mischung am stärksten. Dafs es sich hierbei nicht um ein Hydrat handelt, leuchtet nach obigem ein.

An chemische Bindung, resp. Hydratbildung, erinnert vielmehr der Fall Ameisensäure-Wasser, wo eine konstant siedende Mischung den *höchsten* Siedepunkt aufweist. Schon das Austreiben durch Sieden eines der zwei Körper, bis die konstante Zusammensetzung erreicht ist, erinnert an Bindung in bestimmtem Verhältnis; dazu kommt noch die Thatsache, dafs sehr oft eine bedeutende Siedepunktssteigung von unzweifelhaft chemischer Bindung die Folge ist, wie es z. B. die Siedepunkte von SO_3 , H_2O und SO_4H_2 zeigen. Dafs dennoch auch in derartigen konstant siedenden Mischungen kein Hydrat vorliegt, wurde von Roscoe bereits dargethan, der nachwies, dafs z. B. die mit höchstem Siedepunkte übergehende Mischung von NO_3H und H_2O bei wechselndem Druck auch ihre Zusammensetzung ändert. Gleichgewichtszustände, bei denen Hydrate eine Rolle spielen, sind damit jedoch nicht ausgeschlossen.

Da in praktisch vorliegenden Fällen von fraktionierter Destillation die ausführlichen Angaben über Tensionen der Mischung fehlen, kann man in roher Annäherung Einsicht in die Sachlage bekommen, indem man den Fall der Nichtmischbarkeit als Grenzfall ins Auge faßt. Es geht in diesem Falle zunächst eine Mischung im Verhältnis $P_1M_1 : P_2M_2$ über (P_1 und P_2 die Tensionen; M_1 und M_2 die Molekulargewichte) und eine der beiden

Flüssigkeiten bleibt zurück. Je weiter $P_1 M_1 : P_2 M_2$ sich von eins entfernt, je günstiger sind die Bedingungen. Daran schließt sich, falls P_1 und P_2 für verschiedene Temperaturen bekannt sind, eine Andeutung für die Aussicht bei Destillation unter anderem Druck. In zweiter Linie wird Einsicht gewonnen in die Fälle, welche bei Fraktionierung von Homologen günstig und ungünstig liegen. Es ist hier immer $\frac{P_1}{P_2} > 1$ und $\frac{M_1}{M_2} < 1$; letzterer Quotient wird aber um so weniger unterhalb 1 liegen, je größer das Molekulargewicht, und damit wird für einen derartigen Fall $\frac{P_1 M_1}{P_2 M_2}$ am meisten von 1 differieren. So wird z. B. bei den homologen Jodiden die Aussicht verhältnismäßig günstig sein, bei den homologen Hydrüren hingegen schlecht.

4. Interessante Specialfälle. Benzoessäure (resp. Salicylsäure) und Wasser.

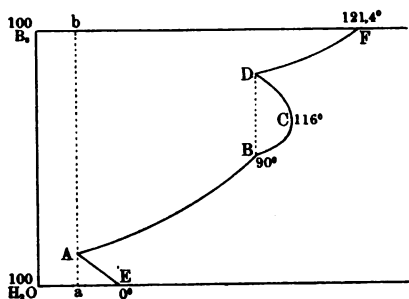
Während oben die Typen der physikalischen Mischungserscheinungen behandelt wurden, angefangen bei gänzlicher Nichtmischbarkeit, bis zur völligen Mischbarkeit, seien jetzt noch zwei Specialfälle angeführt, zuerst Benzoessäure und Wasser. Dabei handelt es sich wesentlich darum, daß bei einem Körperpaar die Nichtmischbarkeit allmählich zur einfachen Löslichkeit, dann zur gegenseitigen Löslichkeit und schließlich zur völligen Mischbarkeit sich verwandeln kann. Im vorliegenden Falle ist ein solcher Übergang durch Temperatursteigerung verwirklicht: Unterhalb der kryohydratischen Temperatur bleiben Eis und Benzoessäure ohne wesentliche Einwirkung; bei der Einschmelzung fängt die einfache Löslichkeit von Benzoessäure in Wasser an, beim nachherigen Schmelzen der Säure tritt dann die gegenseitige Löslichkeit unter Wasserbildung auf, die schließlich zur vollständigen Mischbarkeit wird. Die diesbezüglichen Untersuchungen von Alexejeff¹⁾ haben das Verhalten dahin

¹⁾ Ann. d. Phys. u. Chem. 1886, 28, 308.

festgestellt, daß die Benzoesäure, nachdem die mit steigender Temperatur wachsende Löslichkeit sich geltend gemacht hat, bei 90° schmilzt, also $31,4^{\circ}$ unter der gewöhnlichen Schmelztemperatur $121,4^{\circ}$; einfaches Schmelzen ist es dann auch nicht, sondern Bildung einer an Benzoesäure reichen Schicht (95,88 Proz. Säure und 4,12 Proz. Wasser); die betreffende Schmelzerniedrigung ließe sich dann auch aus der Formel $\frac{0,02 T^2}{W}$ berechnen, falls

nur W , die latente Schmelzwärme der Benzoesäure, bekannt wäre, die überstehende wässerige Schicht enthält 78,8 Proz. Wasser und 11,2 Proz. Säure. Unter allmählichem Ausgleich der Konzentrationsdifferenz fallen beide Schichten bei 116° zusammen; es

Fig. 21.



tritt also vollständige Mischbarkeit ein.

Wird das Verhalten graphisch aufgetragen, so stellt sich die Zeichnung (Fig. 21) wesentlich als Kombination der früheren Fig. 11, S. 25, u. 15, S. 40, heraus: Die Löslichkeitskurve AB , anfangend bei der kryohydratischen Temperatur A , kommt bei der Schichtenbildung B zum

Abschluss. Der Ausdruck dieser Schichtenbildung gestaltet sich, wie in Fig. 15, als BCD , wo D der bei 90° gebildeten, an Benzoesäure reichen Schicht, C der totalen Mischbarkeit entspricht. Hieran schließt sich nun einerseits EA an, welche Linie die Gefrierpunkte resp. Schmelzpunkte des Eises angibt bei allmählich steigendem Benzoesäuregehalt; und andererseits FD die Schmelzpunkte der Benzoesäure bei allmählich steigendem Wassergehalt.

Es sei schliesslich bemerkt, daß die Zeichenebene sich wiederum in mehrere Felder teilen läßt, deren jedes seine bestimmte Bedeutung hat:

Rechts von $EABCDF$: homogene flüssige Mischungen von Benzoesäure und Wasser.

Links von aAb : Nichtmischung resp. Eis und Benzoësäure.

AEa : unterkühlte Lösungen, welche unter Bildung der AE entsprechenden Lösung ausfrieren.

$ABDFb$: an Benzoessäure übersättigte Lösungen, die, unter Ausscheidung von Säure, auf die der Sättigung entsprechenden, durch AB und DF dargestellten Konzentrationen zurückgehen.

DCB : instabile Mischungen, die sich unter Bildung zweier resp. BC und DC entsprechenden flüssigen Schichten entmischen.

Noch eine kleine Bemerkung zum Vergleich mit dem früheren, dem Verhalten von $AgNO_3$ und Wasser entsprechenden Bilde (Fig. 11, S. 25): BCD ist dort entweder nicht vorhanden oder so klein, daß es der Beobachtung entgangen ist.

5. Interessante Specialfälle. Feste Lösungen resp. isomorphe Mischungen.

Wiewohl die Mischbarkeit bei festen Körpern im allgemeinen auf ein Minimum zurückgeht, so ist doch die gegenseitige Aufnahme in diesem Falle eine so oft auftretende Erscheinung, daß der Ausdruck „feste Lösung“ geeignet erschien, um die hier zu erwartenden Erscheinungen anderen an die Seite zu stellen, die schon eingehend untersucht wurden. Der völligen Mischbarkeit entspricht dann in vieler Hinsicht derjenige Fall bei festen Körpern, bei welchem eine so weitgehende Isomorphie vorliegt, daß Mischkrystalle von jeder Zusammensetzung möglich sind, wie bei den Alaunen. Interessant ist nun aber, daß auch die teilweise Mischbarkeit bei festen Körperpaaren ihr Analogon hat, d. h. Isomorphie kann bestehen, ohne jedoch soweit zu gehen, daß sämtliche Mischungsverhältnisse möglich sind und, was diesem Falle entspricht, es liegt eine sogenannte Isodimorphie vor, wo in der Reihe der möglichen Zusammensetzungen eine gewisse Zwischenstufe fehlt: das tetragonale $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ z. B. kann vom rhombischen $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$ aufnehmen bis zum Molekülverhältnis $7,33 BeSO_4 \cdot 4H_2O : BeSeO_4 \cdot 4H_2O$; mehr Seleniat tritt nicht ein, oder vielmehr die Mischbarkeit wird bei dessen Mehrgehalt erst

wieder möglich, falls das Verhältnis $4 \text{ BeSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} : \text{BeSeO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ geworden ist und dann ist die Form die rhombische wie beim reinen Seleniat. Graphisch entspricht dies vollkommen der Fig. 14 (S. 39): AB stellt die Reihe der Mischkrystalle vor, welche ausgehend vom reinen Berylliumsulfat $\infty : 1$ bis zum Verhältnis $7,33 : 1$ geht; befindet sich die Lösung beider Salze in zwischen B und C , d. h. zwischen $7,33 : 1$ und $4 : 1$ liegenden Verhältnissen, so scheiden sich nebeneinander die zwei diesen beiden Zusammensetzungen entsprechenden Formen aus; bei Mehrgehalt an Seleniat entsteht schliesslich die durch $C_1 D_1$ dargestellte Reihe von Mischkrystallen, die im reinen Seleniat $0 : 1$ abschließt. Retgers¹⁾, der dieses von Topsoë entdeckte Verhalten in mehreren Fällen ausführlich untersucht hat, stellt das diesbezügliche Ergebnis durch eine Mischungsformel folgender Art vor:

(reg.) $18,2 \text{ Proz. AgClO}_3 - \text{NaClO}_3 \text{ 28,5 Proz. (quadr.)}$, was zum Ausdruck bringt, daß Natriumchlorat sich regulär mit Silberchlorat bis zur Zusammensetzung $18,2 \text{ Proz. AgClO}_3$, $81,8 \text{ Proz. NaClO}_3$ mischen kann; dann fehlt eine Stufe, wo mehr AgClO_3 vorhanden, bis sich $28,5 \text{ Proz. NaClO}_3$ und $71,5 \text{ Proz. AgClO}_3$ wieder herstellen läßt, dann aber quadratisch krystallisierend, was beim Mehrgehalt bis zum reinen Silberchlorat der Fall bleibt. Es sei hinzugefügt, daß, wie bei der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten, obiges Resultat im allgemeinen von der Temperatur abhängig sein wird, und zwar liegt die Wahrscheinlichkeit vor, daß bei einer gewissen Temperatur diese teilweise Mischbarkeit in völlige Isomorphie übergeht, wenigstens da, wo die beiderseitigen Mischungen dieselbe Krystallform zeigen, während sonst bei einer bestimmten Mischung Dimorphie eintritt, welche sich allmählich weiter entwickelt und schliesslich bei den Endgliedern bei einer Temperatur wiederzufinden ist, die sich da als Umwandlungstemperatur zeigen wird.

Schliesslich mag das wichtige Resultat nicht unerwähnt bleiben, zu welchem Küster²⁾ bei seiner Untersuchung isomorpher

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 593. — ²⁾ l. c. 5, 601; 8, 577; 12, 508; 15, 86.

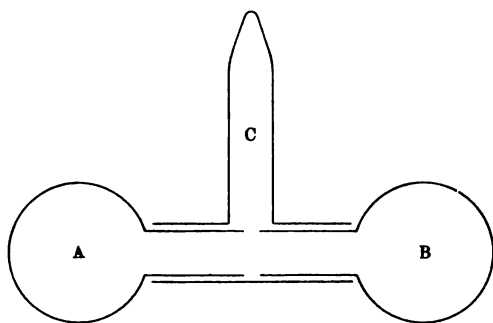
Mischungen in Bezug auf deren Schmelzpunkt gelangt. Indem nach Fig. 11 (S. 24) die Schmelzpunkte der betreffenden Körper *D* und *F* durch gegenseitige Beimischung eine Erniedrigung erleiden und bis zu dem durch *A* dargestellten Minimum herabsinken, bringt die Isomorphie eine Reihe von Schmelzpunkten in den Gemischen hervor, die durch eine gerade Linie zwischen *D* und *F* gegeben wird.

D. Chemische Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar.

1. Die Maximaltension bei Hydraten.

Um die Haupterscheinungen auf diesem Gebiete in allmählicher Entwicklung darzustellen, seien die einfachsten Fälle

Fig. 22.



vorausgeschickt, um an ihrer Hand in die manchmal verwickelte Sachlage einen besseren Ueberblick zu gewinnen.

Einfach und gut untersucht, daher als Typus für andere Fälle sind die Salzhydrate zu betrachten, bei denen

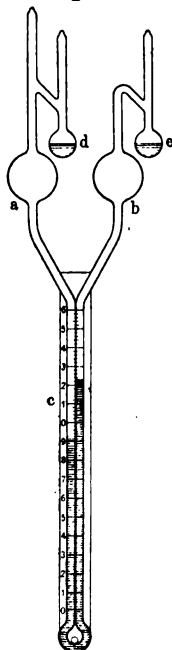
wo es sich also um das Verhalten von Wasser und Salz handelt für den Fall, daß die Bindung des ersteren als sog. Krystallwasser möglich ist.

Bekanntlich geben derartige Salzhydrate im Vakuum Wasser als Dampf ab. Grundsatz dabei ist, daß diese Abgabe bis zu einer für ein bestimmtes Salz bei gegebener Temperatur bestimmten Tension geht, unabhängig von der Wassermenge, welche schon als Dampf abgegeben wurde. Experimentell ist dieser Satz wohl am schärfsten durch Andreae¹⁾ geprüft, der in einem Apparate von beistehender Form (Fig. 22) z. B. zwei Strontiumchloridmuster, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, der Tension nach verglich, wovon

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 241.

das eine in *A* nur zum kleinen, das andere in *B* zum größten Teil entwässert war, entsprechend den Zusammensetzungen $\text{SrCl}_2 \cdot 4,69 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Nach monatelangem Verbleiben

Fig. 23.



im abgeschlossenen Raume zeigte die Wägung keine Dampfübertragung, was bei Verschiedenheit der beiderseitigen Tensionen, um so mehr der Fall gewesen wäre, als der Apparat mit Hülfe des angekitteten T-Stückes evakuiert war.

Derartige bestimmte Krystallwassertensionen sind gemessen und wohl am genauesten durch Frowein¹⁾ in einem Tensimeter, das die Fig. 23 wiedergibt. Das eine Reservoir *e* enthält Schwefelsäure, das andere *d* ist mit dem völlig trockenen (wozu am besten die Entziehung eines halben Wassermoleküls dient) und fein gepulverten Salze beschickt; die verbundene, möglichst zusammengebogene U-Röhre enthält Olivenöl und der ganze Apparat ist an der Quecksilberpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Die Differenz des Ölniveaus entspricht also der zu messenden Tension und kann an einer Milchglasskala bis in Zehntelmillimetern geschätzt werden. Im Herwischen Wasserbade wird das Ganze auf

bestimmter Temperatur gehalten, bis die Niveaunkonstanz der Ölsäule anweist, daß der Gleichgewichtsdruck erreicht ist. Folgende tabellarische Zusammensetzung der Resultate sei angeführt, in welcher der Druck auf Millimeter Quecksilber umgerechnet ist:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
17° 28 10,531	18° 8,406	19° 7 5,61	13° 95 2,993	18° 25 2,97
27° 21,575	29° 95 22,389	37° 55 19,86	39° 7 21,701	43° 45 21,117

Aus diesen Daten ergibt sich zunächst, daß die Maximaltension mit der Temperatur ansteigt. Das diesbezügliche Gesetz läßt sich in derselben Weise thermodynamisch herleiten, wie dasjenige für die Maximaltension einer Flüssigkeit, Wasser z. B. (s. S. 13) und entspricht somit der Formel:

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 1, 362; 7, 260; 17, 52.

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{q}{2 T^2},$$

wo q die latente Verdampfungswärme pro Kilogrammolekül, also pro 18 kg Wasser, falls es sich entsprechend der nachfolgenden Gleichung als Dampf aus dem krystallwasserhaltigen Salze $S \cdot n H_2O$ entwickelt:

$$\frac{1}{n} S \cdot n H_2O = \frac{1}{n} S + H_2O.$$

Wird diese Gleichung an den Beobachtungen bei $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ geprüft, so hat man, falls q konstant angenommen wird:

$$\log p = -\frac{q}{2 T} + \text{Konst.}$$

oder, nach Verwandlung in gewöhnliche Logarithmen:

$$\log p = -\frac{q}{4,6 T} + \text{Konst.} = B - \frac{A}{T}.$$

Aus den Daten bei 6° 8 und 27° berechnet sich dann:

$$\log p = 10,6213 - \frac{2786,23}{T},$$

und hiermit die nachstehende Tabelle:

Temp.	p gefunden	p berechnet
6° 8	4,606	(4,606)
10° 82	6,383	6,386
15°	8,837	8,85
17° 28	10,531	10,55
20° 15	13,087	13,093
23° 02	16,191	16,184
27°	21,575	(21,575)

Die Übereinstimmung ist also eine sehr gute, und die Kontrolle der obigen Formel läßt sich noch weiter führen, wenn berücksichtigt wird, daß

$$A = \frac{q}{4,6}, \text{ also } q = 12817.$$

Diese Zahl muß also der Wärme entsprechen, welche absorbiert wird, falls Natriumhydrophosphat 18 kg Krystallwasser als Dampf verliert; kalorimetrisch wurde dieselbe auch gefunden.

Die Prüfung läßt sich noch in etwas anderer Weise anstellen, indem in Betracht gezogen wird, daß die Wärme, bei Bindung von Wasserdampf zu Krystallwasser entwickelt, zerlegt

werden kann in diejenige (L), welche bei einfacher Kondensation zu Wasser frei wird und die, welche bei Bindung dieses Wassers zu Krystallwasser entsteht (Q). Dieser letzte Wert läßt sich direkt finden, indem man L , die latente Verdampfungswärme des Wassers, mit dessen Maximaltension P verknüpft:

$$\frac{dL}{dT} = \frac{L}{2T^2},$$

also:

$$\frac{dL}{dT} - \frac{dlp}{dT} = \frac{dLP/p}{dT} = \frac{dLF}{dT} = \frac{L-q}{2T^2} = \frac{Q}{2T^2},$$

wo F , das Verhältnis zwischen Wasser- und Krystallwassertension ist. Berechnet man, nach Integration, aus zwei Bestimmungen den Wert von Q für $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach folgender Gleichung:

$$lF_1/F_2 = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

so ist:

Temp.	F	Q
18° 25	0,1905	3800,
43° 45	0,3204	

während 3830 als Differenz der Lösungswärme pro 18 kg Krystallwasser für wasserhaltiges und wasserfreies Salz gefunden wurden.

2. Plötzliche Änderung der Maximaltension. Darstellung von Hydraten.

Wird ein krystallwasserhaltiges Salz systematisch entwässert unter fortwährender Bestimmung der Maximaltension, so zeigt sich zunächst derselben Konstanz, welche fortbesteht, bis eben noch genügend Krystallwasser vorhanden ist, um durch Verdampfung die betreffende Tension zu liefern. Anders liegt der Fall dort, wo die Wasserentziehung unter Bildung von wasserärmeren Hydraten vor sich geht, wie beim Kupfersulfat¹⁾. Folgende Daten wurden da bei allmählicher Wasserentnahme erhalten (Temp. 50°):

$\text{CuSO}_4 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 43 mm	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 47,1 mm	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 29,9 mm
$\text{CuSO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 29,7 mm	$\text{CuSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 4,4 mm	

¹⁾ Pareau, Pompbarometer. Diss. 1875.

Das Gesamtergebnis ist durch die Fig. 24 veranschaulicht derart, daß die Tension vertikal und der CuSO_4 -Gehalt nach rechts aufgetragen wurde; es kommt darauf hinaus, daß bei Zusammensetzungen zwischen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ die Tension sich auf 47 mm hält, um dann auf 30 mm zu sinken, bis nur ein einziges Molekül Wasser, entsprechend $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gebunden ist; dann geht die Tension bis auf 4,4 mm zurück, um schließlich für das Anhydrid Null zu werden. Diese sprunghafte Änderung, die durch successive Bildung der Hydrate $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veranlaßt wird, schließt offenbar eine Methode in sich zur Entdeckung sämtlicher, bei gegebener Temperatur

Fig. 24.

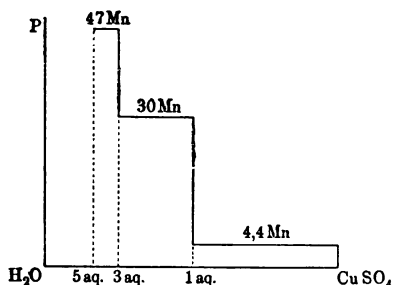
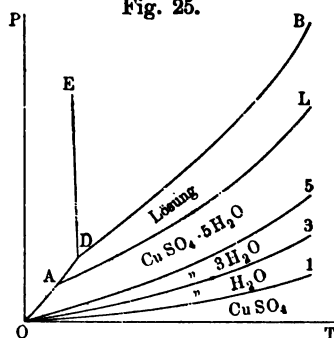
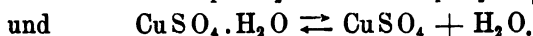
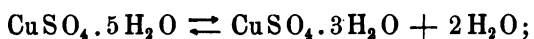


Fig. 25.



existierender Hydrate und da bei größerer Tension im allgemeinen eine schnellere Wasserabgabe erfolgt, kann man mit Müller-Erzbach das Aufsuchen derartiger Hydrate unternehmen, indem die Verdampfungsgeschwindigkeit im Exsiccator systematisch ermittelt wird; nur tritt dabei als störender Faktor die allmähliche Änderung der Oberfläche durch Wasserabgabe auf.

Ziehen wir jetzt, auf das Kupfersulfat zurückkommend, auch den Einfluß der Temperatur mit in Betracht, und tragen wir sämtliche Tensionen graphisch auf in Fig. 25, so erhalten wir drei Kurven O_5 , O_3 und O_1 , welche sich resp. auf die Hydrate $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beziehen und also den Maximaldruck angeben, welcher in den nachfolgend bezeichneten Gleichgewichtszuständen obwaltet:



Noch weiter läßt sich jedoch das Tensionsbild in Fig. 25 entwickeln, indem die Frage beantwortet wird: was findet statt beim Versuch, den Wasserdampfdruck größer zu machen als denjenigen, welcher der Maximaltension von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entspricht? Es bildet sich dann die gesättigte Lösung, sobald der betreffende Druck deren Maximaltension zu übersteigen anfängt; letztere, die Tension der gesättigten Kupfersulfatlösungen, wollen wir also auf einer weiteren Kurve *AL* eintragen und dann kommt die abschließende Grenztension, welche beim allmählichen Ansteigen des Wasserdampfdruckes und Verdünnung der Salzlösung erreicht wird und der Maximaltension des reinen Wassers entspricht, welche also durch die Kurve *DB* dargestellt sei. Von letzterer Kurve sei noch bemerkt, daß sie bei 0° , etwa in *D*, durch diejenige der Maximaltension vom Eis, *OD*, unterbrochen wird und daß der Schnittpunkt *A* von dieser neuen Kurve mit derjenigen *AL*, welche sich auf die gesättigte Lösung bezieht, dem kryohydratischen Punkte entspricht. Durch das Liniengebilde *BDOT* sind also sämtliche Möglichkeiten, bei Anwesenheit von Wasserdampf, dargestellt und zwar:

OD für reines Eis; *DB* für reines Wasser; *D* für beide, sog. Tripelpunkt.

BDAL Existenzfeld der verdünnten Lösungen.

AL gesättigte Lösungen, abschließend im kryohydratischen Punkte, wo Dampf, Salz, Eis und Lösung nebeneinander bestehen können und also von einem Quadrupelpunkt gesprochen werden kann.

LAO₅ Existenzfeld für $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

O₅ gleichzeitige Existenz von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

5 O₃ Existenzfeld für $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

O₃ gleichzeitige Existenz von $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3 O₁ Existenzfeld für $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

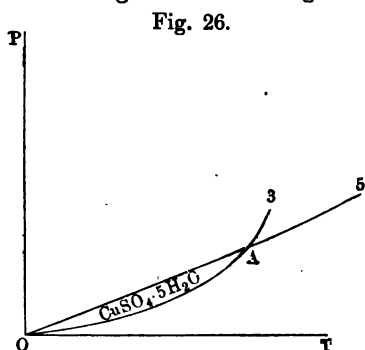
1 O gleichzeitige Existenz von $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und CuSO_4 .

1 OT Existenzfeld für CuSO_4 .

Fügen wir eine Anwendung hinzu, so ist AL die Wasserdampfdruckgrenze, oberhalb deren Kupfersulfat zerfließt; O_5 diejenige, unterhalb deren dies Salz effloresziert, LAO_5 der Zustand, welcher in Bezug auf Trockne und Feuchtigkeit in einem Exsiccator, etwa durch entsprechend verdünnte Schwefelsäure hervorgerufen, obwalten muß, um Salz von der richtigen Zusammensetzung $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten aus einem Präparat, das entweder feucht oder effloresziert ist.

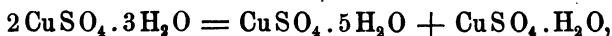
3. Existenz und Abwesenheit von intermediären Hydraten.

Verfolgen wir das obige Kurvenbild nach rechts und erwägen



wir die Möglichkeit, daß irgend ein Kurvenpaar sich schneidet. Steigt z. B. die Tension O_3 von $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stärker an als diejenige O_5 von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bis beide zusammentreffen, wie es in der Fig. 26 durch den Punkt A dargestellt ist. Die notwendige Folge davon ist ersichtlich: das Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$ bekommt eine größere Maximaltension als dasjenige mit

$5\text{H}_2\text{O}$ und wird sich in letzteres umwandeln nach der Gleichung:



mit anderen Worten, wie es auch die Figur zeigt, das Existenzgebiet des Salzes mit $3\text{H}_2\text{O}$ schließt rechts von A , also bei höheren Temperaturen, als A entspricht, ab¹⁾. In einer derartigen Thatsache mag die Ursache zu finden sein, weshalb mögliche Hydrate fehlen: das $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ z. B. mag wohl eine höhere Maximaltension haben als $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und deshalb nicht darstellbar sein.

¹⁾ Andeutungen eines derartigen Verhaltens liegen beim $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, das sich aus übersättigten Glaubersalzlösungen ausscheidet, vor; dies Salz trübt sich mit der Zeit, bis es ganz porzellanweiß wird, wohl durch die folgende Verwandlung: $10\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 7\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_4\text{Na}_2$.

4. Schmelzerscheinung bei krystallwasserhaltigen Salzen. Übersättigte Lösungen.

Eine zweite Möglichkeit, neben der eben besprochenen, ist die, daß nicht ein auf zwei Hydrate bezüglich Kurvenpaar sich schneidet, sondern die Kurve des höchsten Hydrats (5 in Fig. 25) auf diejenige für Sättigung (AL in Fig. 25) stößt. Aus demselben Grunde wie oben wird unter diesen Umständen das betreffende Hydrat unter Bildung eines wasserärmeren Salzes zerfallen, daneben jedoch jetzt Bildung der gesättigten Lösung, also teilweise Schmelzung eintreten. Die bestuntersuchte Erscheinung auf diesem Gebiete ist wohl die beim Glaubersalze auftretende:

Das betreffende Salz $SO_4Na_2 \cdot 10H_2O$ zeigt bei $32,6^\circ$ eine Schmelzerscheinung, indem sich eine gesättigte Lösung unter Ausscheidung von SO_4Na_2 bildet. Daß thatsächlich die Tensionsverhältnisse dem oben Erwähnten entsprechen, zeigt das S. 52 beschriebene Tensimeter, indem es als Differentialtensimeter benutzt wird und einerseits trockenes Glaubersalz (etwa mit 9,5 Mol. H_2O), anderseits eben angefeuchtetes Salz erhält. Die Niveaudifferenz in Millimetern Öl an der Skala ablesbar, zeigt bei gewöhnlicher Temperatur einen Überdruck zu Gunsten der gesättigten Lösung, welche allmählich abnimmt und bei $32,6^\circ$ zum Verschwinden kommt:

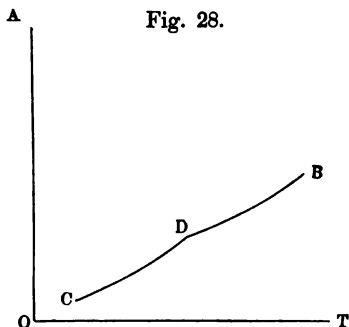
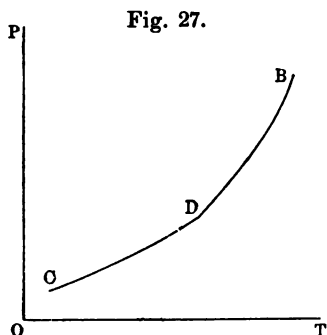
Temperatur	29°	$30^\circ 83$	$31^\circ 79$	$32^\circ 09$	$32^\circ 35$	$32^\circ 5$	$32^\circ 6$	$33^\circ 05$
Druckdiffer.	23,8	10,8	5,6	3,6	1,6	?	0	0

An diese Umwandlung bei $32,6^\circ$ schließt sich nun aber eine notwendige Eigentümlichkeit in der Löslichkeitskurve für Glaubersalz, die wir eben aus den Tensionen der gesättigten Lösung herleiten wollen. Die Änderung dieser Tension P mit der Temperatur ist bekanntlich an folgende Bedingung geknüpft:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

wo q die Wärme darstellt, welche sich entwickelt, falls 18 g Wasserdampf zur gesättigten Lösung werden. Dieser Wärmewert besteht offenbar aus zwei Teilen, der Kondensationswärme einerseits und der Wärme, welche sich entwickelt, falls das

kondensierte Wasser sich sättigt. Erstere Gröfse ist positiv, nach Regnault 18 ($606,5 - 0,695 t$), letztere im allgemeinen negativ. Es ist nun aber diese letztere Gröfse, welche sich für Glaubersalz durch die Umwandlung bei $32,6^\circ$ durch die von Wärmeabsorption begleitete Schmelzerscheinung plötzlich ändert. Sie war -960 und wird $+270$, wodurch q vor und nach Umwandlung resp. $10510 - 960 = 9550$ und 10780 wird. Beim Durchgang durch die Umwandlungstemperatur muß also $d \cdot P$ plötzlich steigen; die betreffende Kurve zeigt mit anderen Worten einen Knick, wie die Fig. 27 angiebt. Dieser Knick muß aber in der Löslichkeitskurve seinen Rückschlag finden, und es muß, da



ja das in Lösung gehende Salz eine Tensionsabnahme veranlaßt, eine plötzliche Steigerung des Tensionsanwachsens notwendig mit einer plötzlichen Abnahme des Konzentrationsanwachsens verknüpft sein, wie die Fig. 28 angiebt. Dies entspricht bekanntlich auch den Löslichkeitsbestimmungen, wie aus folgenden Angaben über die Na_2SO_4 -Menge, welche 100 Teile Wasser aufnehmen kann, erhellt:

Bei Sättigung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

31° 84	40	$\frac{dC}{dt} = \frac{9,78}{0,81} = 12,1.$
32° 65	49,78	

Bei Sättigung von Na_2SO_4 :

32° 65	49,78	$\frac{dC}{dt} = \frac{-2,78}{17,35} = -0,16.$
50°	47	

Es sei schließlicb bemerkt, daß dieser Zusammenhang sich auch zur Schlusfolgerung im umgekehrten Sinne benutzen läßt.

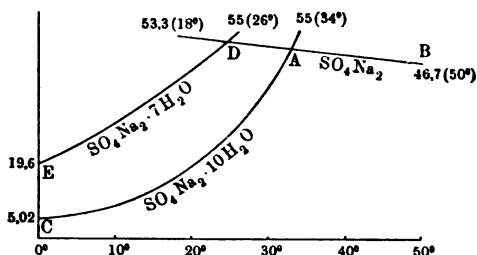
Zunächst ist dann ganz im allgemeinen zu betonen, daß, falls ein Salz irgend eine Umwandlung bei bestimmter Temperatur erleidet, die Löslichkeit des Umwandlungsproduktes oberhalb dieser Temperatur eine geringere als die des ursprünglichen Salzes sein muß, denn nur dann wird die Umwandlung sich in Berührung mit einer Spur Lösungsmittel im erwähnten Sinne zeigen. Damit ist ein für allemal die Notwendigkeit eines abwärts gehenden Knicks in der Löslichkeitskurve bei der Umwandlungstemperatur gegeben. Hieran schließt sich die Notwendigkeit des aufwärts gehenden Knicks in der Tensionskurve, und, will man weiter gehen, die Notwendigkeit einer Wärmeabsorption bei der Umwandlung, die durch steigende Temperatur veranlaßt wird.

Der besprochene Knick in der Löslichkeitskurve, der also genetisch mit der Umwandlungserscheinung unter Wärmeabsorption zusammenhängt, steht anderseits im nächsten Zusammenhange mit der Existenz übersättigter Lösungen. Verlängert man die Linie *BD* in der Fig. 28 nach links, so entsteht zwischen dieser Verlängerung und *CD* ein Gebiet als graphische Darstellung der Lösungen, denen der doppelte Charakter, ungesättigt in Bezug auf Na_2SO_4 , übersättigt in Bezug auf $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zukommt; das Gebiet entspricht mit anderen Worten den allbekannten übersättigten Glaubersalzlösungen. Beachtung verdient, daß aus dieser Betrachtung die Existenz einer zweiten Art von übersättigten Lösungen hervorgeht, und zwar beim Verlängern der Linie *CD* nach rechts als *DE*, wo dann das zwischen *ED* und *DB* eingeschlossene Gebiet, bei Nichtsättigung an $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, auf Übersättigung an Na_2SO_4 hinweist. Diese übersättigten Lösungen zweiter Art scheinen jedoch im allgemeinen weniger haltbar. Es sei schließlicb bemerkt, daß ein derartiges Paar übersättigter Lösungen nicht nur an die Existenz verschiedener Hydrate geknüpft ist, wie bei Glaubersalz, Soda u. s. w., sondern nach obigem mit jeder anderen Umwandlung zusammengehen kann, wie z. B. bei Ammoniumnitrat, wo nur die Existenz verschiedener Krystallformen vorliegt.

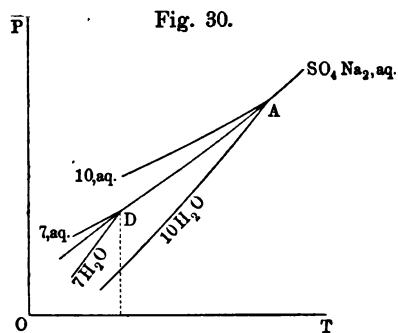
Vervollständigen wir schließlicb diese Glaubersalzbetrach-

tungen durch Mitberücksichtigung des ganz eigentümlichen Hydrats mit sieben Wassermolekülen, das sich aus übersättigten Lösungen in der Kälte als grofse klare Krystalle ausscheidet. Auch von diesem bestimmte Löwel die Löslichkeit, welche in der Fig. 29

Fig. 29.



durch *ED* wiedergegeben ist, während *CA* sich auf das bis 34° verfolgte Glaubersalz und *BD* sich auf das bis 18° untersuchte Anhydrid bezieht. Zunächst stellt sich dann heraus, daß sämtliche an Hepta-



hydrat gesättigte Lösungen übersättigt sind, während das für Glaubersalz und dessen Anhydrid nur bei bestimmten Temperaturen der Fall war. Der Schwerpunkt liegt jedoch in der Tension dieses dritten Salzes $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, welche zwar nicht

direkt gemessen, dennoch diejenige des Glaubersalzes $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ übersteigen muß, wiewohl letzteres mehr Wasser enthält. Führen wir die der Fig. 29 entsprechenden Tensionen in Fig. 30 vor.

Die Tension der gesättigten Anhydridlösung ist durch *DA* dargestellt, *A* der Punkt 32° 6, wo Glaubersalz (SO_4Na_2

$10\text{H}_2\text{O}$) unter Bildung der gesättigten Anhydridlösung schmilzt und wo also seine Tension derjenigen dieser Lösung gleich kommt (30,82 mm), um dieselbe nachher zu überschreiten; die Glaubersalztension ist demnach durch die Kurve $10\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Bei *D*, entsprechend einer Temperatur von 24° 2, muß nach den Löslichkeitsbestimmungen, wie Fig. 29 zeigt, eine analoge Schmelzerscheinung bei $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ eintreten; dieses Salz bekommt

also auch bei dieser Temperatur eine Tension, die derjenigen der gesättigten Anhydridlösung gleich ist; dieselbe ist in der Fig. 30 durch $7\text{H}_2\text{O}$ dargestellt, und es erhellt ohne weiteres, daß sie diejenige des Glaubersalzes übersteigt. Daher auch wohl die eigenthümliche Änderung des Heptahydrates, welches sich allmählich in eine porzellanweiße Masse verwandelt, was wahrscheinlich durch Zerfall in Dekahydrat und Anhydrid bedingt ist. Vollständigkeitshalber sind in derselben Fig. 30 die Tensionen der gesättigten Lösungen von Heptahydrat und Dekahydrat durch die Linien $7,aq$ und $10,aq$ angedeutet. Sie treffen, entsprechend der gleich gewordenen Löslichkeit, resp. in D und A mit der auf die Anhydridlösung bezüglichen Kurve zusammen und liegen nach links oberhalb derselben, entsprechend der geringeren Konzentration der betreffenden Lösungen.

5. Die völlige Schmelzung eines Hydrats und die Existenz von zwei gesättigten Lösungen bei derselben Temperatur.

Eine letzte für die Hydrate sehr wesentliche Erscheinung ist die, daß es Hydrate giebt, welche beim Schmelzen nicht, wie Glaubersalz, zu einer Abscheidung von niederem Hydrat Anlaß geben, sondern eine völlig klare Schmelze erzeugen. Diese Erscheinung ist beim Chlorcalcium $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch Roozeboom¹⁾ eingehend untersucht. Wie bekannt, schmilzt dieses Salz bei $30,2^\circ$ und es läßt sich also die Löslichkeitskurve bis zu diesem Schmelzpunkte verfolgen, wobei vom kryohydratischen Punkte (-55°) an folgende Resultate erhalten wurden:

Temperatur	Zusammensetzung der Lösung	
-55°	CaCl_2	$14,5\text{H}_2\text{O}$
0	"	10,37 "
10	"	9,49 "
20	"	8,28 "
25	"	7,52 "
28,5	"	6,81 "
29,5	"	6,46 "
30,2	"	6 "

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 31.

Das Eigentümliche in diesen und derartigen Fällen liegt jedoch darin, daß gesättigte Lösungen existieren, die noch reicher an CaCl_2 sind und dennoch bei einer niederen Temperatur, also unterhalb $30,2^\circ$ erhalten wurden. Dies leuchtet sofort ein, falls man von geschmolzenem $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei $30,2^\circ$ ausgehend überlegt, daß dieser Schmelzpunkt wie jeder andere durch Zusatz von löslichen Fremdkörpern erniedrigt wird, also durch Zusatz von Wasser und auch durch denjenigen von Chlorcalcium; im ersten Falle gelangt man dann auf die in obiger Tabelle verzeichnete Löslichkeitskurve, im zweiten auf die neue, welche durch folgende Daten belegt wird:

$29,6^\circ$	CaCl_2	$5,7\text{H}_2\text{O}$
$29,2$	"	$5,41$ "

Diese Schmelzpunkterniedrigung ließe sich sogar aus der bekannten Formel für die molekulare Schmelzerniedrigung (t):

$$t = \frac{0,02 T^2}{W} = 35,3 (T = 273 + 30,2 \quad W = 52,1^1)$$

berechnen, falls das Hydrat ohne inneren Zerfall geschmolzen wäre, wie dies z. B. beim Hydrat von Phosphorpentoxyd, resp. Phosphorsäure, schärfer noch bei den sog. Kohlehydraten der Fall sein mag. Tritt aber beim Schmelzen ein innerer Zerfall und damit Gleichgewicht zwischen Wasser und niederem Hydrat ein, so wird die zugefügte molekulare Wassermenge nicht die berechnete molekulare Erniedrigung veranlassen, u. a. da durch Verschiebung des Gleichgewichts ein Teil des zugesetzten Wassers zum Verschwinden kommt²⁾).

Einen sehr eingehenden Einblick gewährt für diese Fälle die Betrachtung der Tension der gesättigten Lösungen. Setzen wir die bekannte Formel an:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{2 T^2},$$

so wird, falls es sich um die gesättigte Lösung von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ handelt, der Wert von q die Summe von der latenten Verdampfungswärme (L) von 18 kg Wasser und von der Wärme

¹⁾ Pickering, Berl. Ber. 27, 74. — ²⁾ Stortenbeker, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 201. Le Chatelier, l. c. 21, 557.

(hier negativ), welche bei Sättigung dieser 18 kg Wasser mit $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nach folgender Gleichung, entwickelt wird:

$$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{a-6} \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{a-6} \text{CaCl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O},$$

wo $\text{CaCl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ die Zusammensetzung der gesättigten Lösung darstellt. Ist $-W$ die Wärme, welche beim Lösen einer molekularen Menge $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bis zur Sättigung entwickelt wird, so ist:

$$q = L - \frac{W}{a-6}.$$

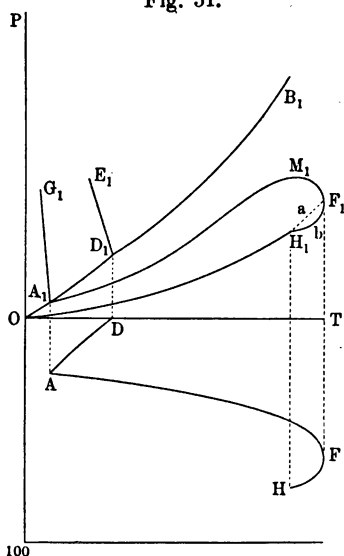
Falls die Löslichkeit am kleinsten, d. h. a am größten ist, beim kryohydratischen Punkte also ($a = 14,5$, S. 62), hat q demnach seinen Maximalwert. Dann nimmt q ab, um für:

$$L = \frac{W}{a-6}$$

auf Null herab zu sinken, und hernach negativ, sogar $-\infty$ bei $a = 6$ zu werden und dann für $a < 6$ wieder zu positiven Werten zurückzukehren.

Diesen Änderungen in q entspricht für die Tension anfangs ein Ansteigen bis zu einem Maximalwert (bei $28,5^\circ$ nach S. 34),

Fig. 31.



dann ein Abfallen und beim Schmelzpunkte $30,2^\circ$, wo $a = 6$ ein unendlich großer negativer $d.P/d.T$ -Wert; letzterer wird dann wieder positiv, bis bei $29,2^\circ$ unter fortwährend ansteigender Konzentration die Ausscheidung des Hydrates $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ eintritt und alles zu einer Mischung von diesem und $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erstarrt. Die Tension entspricht von dort an der Krystallwassertension des letzteren Salzes. Durch die Fig. 31 ist dies Verhalten klargelegt. Dieselbe ist als eine Erweiterung der Fig. 13, S. 35 zu

betrachten. Dort, beim Silbernitrat liefs sich die gesättigte Lösung bis zum Schmelzpunkt des Salzes verfolgen: der kryohydratische Punkt A_1 , das Tensionsmaximum M , der Wert $dP/dT = -\infty$ in F , finden sich schon dort vor. Jetzt dehnt sich die Figur auf Lösungen aus, welche noch weniger Wasser enthalten als das geschmolzene Salz, das ja ein Hydrat ist; es tritt das Kurvenstück F_1H_1 hinzu, welches auf einem zweiten auf OA_1 (Tensionskurve für Eis, die bis zum Tripelpunkt D_1 hinaufgeht) gelegenen kryohydratischen Punkt hinauskommen würde, falls nicht in H_1 Ausscheidung des Salzes $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufträte. Das Tensionsbild wird demnach abgeschlossen durch die Kurve OH_1 für Krystallwassertension von $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welche Kurve bei der Fortsetzung in F_1 (Tension des geschmolzenen Salzes) eintreffen muß. Nur entspricht H_1aF_1 als Fortsetzung von OH_1 , einem instabilen Zustande; bis H_1 handelt es sich um die Tension, welche erreicht wird, falls $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Wasserdampf abgibt; von H_1 an führt jedoch diese Wasserabgabe auf eine Lösung, welche weniger als $6\text{H}_2\text{O}$ auf 1CaCl_2 enthält, und die sich einstellende Tension H_1bF_1 ist also diejenige dieser gesättigten Lösung.

Berücksichtigen wir jetzt die Beziehung zwischen Tension und Konzentration, welche wir unterhalb OT in der Fig. 31 auftragen wollen, indem auf O 100 die Menge CaCl_2 ausgemessen wird, die in 100 Teilen Lösung vorhanden ist. A entspricht dann der Zusammensetzung beim kryohydratischen Punkte, AD den Gefrierpunkten sämtlicher Chlorcalciumlösungen bis zum Gefrierpunkte des Wassers in D . Von A geht andererseits die Löslichkeitskurve für $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus, mit ihren zwei Teilen AF und FH , die resp. A_1F_1 und F_1H_1 entsprechen und sich auf Lösungen beziehen, die mehr oder weniger Wasser enthalten als das Hydrat. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Tension giebt nun aber einige Einsicht in den Lauf dieser beiden Äste, speciell beim Punkt F , wo sie zusammentreffen. Die Tensionszunahme nach der Temperatur $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ ist nämlich einer-

änderung $\left(\frac{dP}{dT}\right)_c$, andererseits des gleichzeitigen Konzentrationszuwachses $\left(\frac{dC}{dT}\right)$, also

$$\frac{dP}{dT} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_c + \left(\frac{dC}{dT}\right) \left(\frac{dP}{dC}\right)_T,$$

wo $\left(\frac{dP}{dC}\right)_T$ die Zunahme der Tension, welche den Konzentrationsanwachs begleitet, eine bekanntlich negative Grösse — a heisse. Hieraus ergibt sich:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{\left(\frac{dP}{dT}\right)_c + \left(\frac{dP}{dT}\right)}{a} = \frac{P(q_c - q)}{2aT^2},$$

wo q_c die Wärme, welche sich entwickelt, falls 18 kg Wasser zur gesättigten Lösung werden, etwa durch Mischung mit einer unendlich grossen Menge von letzterer; q aber ist die Wärme bei Sättigung von 18 kg Wasser mit $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Diese wird also beim Schmelzpunkt unendlich gross negativ und dadurch $\frac{dC}{dT}$ unendlich gross positiv, d. h. die Sättigungskurve geht bei F durch eine vertikale Tangente, wie Fig. 31 angiebt. Dies steht im Einklang mit der oben S. 63 erwähnten Erwartung, dass die Schmelzpunkterniedrigung bei $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch Wasser oder CaCl_2 zu klein ausfällt.

Ergänzend sei noch bemerkt, dass man also auf zwei verschiedenen Wegen zum Schluss gelangt, dass die Schmelzerniedrigung beim Chlorcalciumhydrat durch Zusatz von Wasser oder Chlorcalcium eine zu kleine sein muss. Beide Entwicklungen gehen denn auch wesentlich von derselben Grundannahme aus; erstere gründet sich auf den durch teilweise Zersetzung eingetretenen Gleichgewichtszustand im geschmolzenen Hydrate; letztere geht von der Existenz einer Wasserdampftension in eben dieser Schmelze aus, welche wohl mit dem teilweisen Zerfall des Hydrats aufs innigste verknüpft ist. Diejenigen Hydrate also, welche geschmolzen keine Wasserdampftension zeigen ¹⁾, würden sich voraussichtlich bei der

¹⁾ Zeitschr. f. phys. chem. 10, 201.

Schmelzerniedrigung durch Zusatz der Bestandteile normal verhalten, was bei Körpern, wie Schwefelsäure wohl sehr annähernd, bei Kohlehydraten im vollen Umfange der Fall sein wird.

6. Einblick in das Gesamtverhalten zweier Körper, die chemisch aufeinander wirken. Chlor und Jod.

Nachdem oben die Hapterscheinungen, welche beim Zusammenkommen zweier Körper, die chemisch aufeinander wirken, erörtert sind, kommt es jetzt darauf an, in einem bestimmten Falle das Gesamtverhalten klar zu legen, d. h. festzustellen, was entsteht, falls bei wechselnden Temperatur-, Druck- und Mengenverhältnissen zwei chemisch aufeinander wirkende Körper zusammen gebracht werden. Als Beispiel sei das gegenseitige Verhalten von Chlor und Jod gewählt¹⁾.

Die vollständige Lösung der Aufgabe kommt also darauf hinaus, für alle möglichen Fälle zu ermitteln, was aus einer gegebenen Menge Chlor wird, falls sie bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck mit einer ebenfalls gegebenen Menge Jod zusammengebracht wird. Diese Aufgabe ist nur teilweise gelöst, indem zunächst nur in Bezug auf Druck diejenigen Möglichkeiten berücksichtigt wurden, wo Gelegenheit zur Dampfbildung gegeben war und also der Druck der Maximaltension entsprach.

Wir wollen das mit dieser Einschränkung erhaltene Gesamtbild darlegen, indem wir vom bekannten festen Monochlorjod, JCl , ausgehen. Dasselbe schmilzt bei $27^{\circ}2$. In Fig. 32 (a.f.S.) ist als Abscisse die Temperatur, als Ordinate jedoch die Zusammensetzung der zu betrachtenden Mischung in Atomprocenten gewählt, derart, dass Punkt J 100 Atome Jod, Punkt Cl 100 Atome Cl , a gleichviel Atome beider, also auch die Verbindung JCl dargestellt. Der Schmelzpunkt derselben liegt in f , und es entspricht dann dieser Punkt dem Schmelzpunkte des Chlorcalciumhydrats, ganz wie dort verzweigen sich von f aus zwei Kurvenäste, welche sich resp. auf Zusatz von überschüssigem Chlor oder Jod beziehen. Fangen wir mit Zusatz von Jod an, so entsteht die Reihe der durch denselben veranlaßten erniedrigten

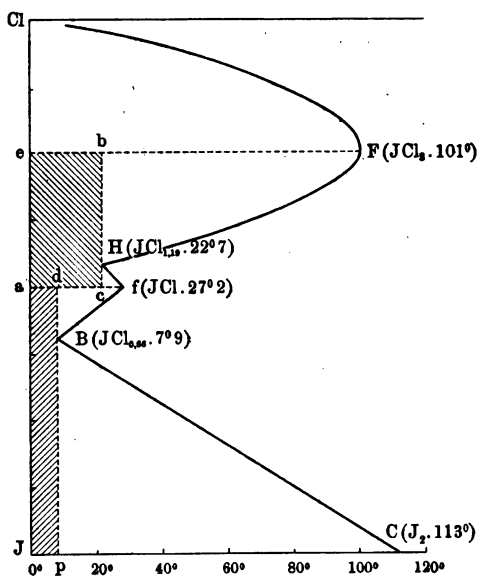
¹⁾ Stortenbeker, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 11.

Schmelzpunkte, durch f B dargestellt. Dieselben entsprechen der Formel:

$$t = \frac{0,02 T^2}{W} \quad (T = 273 + 27^{\circ}2; W = 16,42),$$

was darauf hinweist, dafs im Gegensatz zum Chlorcalciumhydrat, der zugesetzte Bestandtheil Jod als Fremdkörper wirkt, wohl weil beim Schmelzen von Chlorjod keine beträchtliche Dissociation unter Jodabspaltung in der Schmelze eintritt, was auch der Beobachtung entspricht, dafs der Dampf wesentlich aus Chlor

Fig. 32.



und Jod im gebundenen Zustande besteht. Diese Linie fB schließt ab bei eingetretener Sättigung an Jod, wobei der Schmelzpunkt auf $7^{\circ}9$ gesunken ist und die Zusammensetzung der Lösung $JCl_{0,66}$ entspricht.

Diese Flüssigkeit erstarrt dann beim Abkühlen oder vielmehr bei Wärmeentnahme zu einer Mischung von Jod und Chlorjod, indem die Temperatur von $7^{\circ}9$ bis zum völligen Erstarren inne gehalten wird. In diesen

Punkt B trifft nun aber auch die Schmelzpunktskurve des Jods ein, da der Schmelzpunkt desselben, 113° , durch allmählichen Zusatz von Chlor resp. Chlorjod, bis auf $7^{\circ}9$, dem Schmelzpunkt bei Sättigung an Chlorjod entsprechend, herabsinkt. Diese Linie ist als BC gezeichnet und damit ist das Gesamtbild entwickelt von demjenigen, was man, von Chlorjod ausgehend, durch Zusatz von Jod erhält.

Gehen wir jetzt wiederum vom Chlorjod, also von f aus, indem jetzt Chlor zugesetzt wird, so bildet sich ebenfalls eine Linie, welche auf Schmelzerniedrigung beim Chlorjod, jetzt durch überschüssiges Chlor hinweist und entsprechend fH läuft, um schon bei $22^{\circ}7$ in H , durch Sättigung an Trichlorjod (JCl_3) zum Abschlufs zu kommen; die Flüssigkeit hat dort eine Zusammensetzung $JCl_{1,19}$ und erstarrt bei Wärmeentnahme völlig zu einer Mischung von JCl und JCl_3 unter Innehalten der Temperatur von $22^{\circ}7$. In H trifft nun aber ebenfalls die Kurve ein, welche sich auf Schmelzerniedrigung von JCl_3 durch Zusatz von Jod, resp. Monochlorjod bezieht und in F , beim Schmelzpunkt 101° vom reinen JCl_3 anfängt. Die graphische Darstellung wird dann zum Abschlufs gebracht durch die ebenfalls von F ausgehende Kurve für Schmelzerniedrigung bei JCl_3 durch Zusatz von Chlor. Vollständig wurde der Versuch in dieser Richtung nicht durchgeführt. Das Resultat wird abhängen von der Form, in der sich bei immer niederer Temperatur und Vermehrung der Chlormenge das Chlor ausscheidet. Findet dies in fester Form statt, so schließt die Figur nach oben ab, wie unten beim Jod, mit der Schmelzlinie für Chlor; dieselbe fängt in irgend einem Punkte des Kurvenstücks links oberhalb F an, bei gleichzeitiger Anwendung von festem Cl_2 und JCl_3 ; sie verläuft dann rechts nach oben, um beim Schmelzpunkt des reinen Chlors die Chlorachse zu treffen. Da diese Schmelztemperatur bei -102° liegt, ist das betreffende Kurvenstück in der Fig. 32 fortgelassen.

Nachdem also durch die nebenstehende Fig. 32 das Gesamtbild der vorliegenden Verhältnisse klargelegt ist, sei jetzt wiederum durch Verteilung in Felder die physikalische Bedeutung der Zeichenebene umschrieben:

Rechts vom Kurvenkomplex $ClFHfBC$ handelt es sich um flüssige Mischungen, deren Zusammensetzung sich kontinuierlich vom reinen Chlor bis zum reinen Jod ändern kann; daneben der Dampf bei Maximaltension; der Kurvenkomplex selber bildet die Grenze, wo sich gerade neben der flüssigen Mischung eine feste Substanz auszuschcheiden anfängt, und zwar auf $ClFH$

das Trichlorjod, auf HfB das Monochlorjod und auf BC das Jod.

Links vom Kurvenkomplex handelt es sich um Zustände, die als nicht stabil zu bezeichnen sind und unter Bildung zweier Bestandteile zerfallen, entweder in feste Substanzen:

$ebca$ in JCl_3 und JCl ,

$Jpda$ in J_2 und J_2Cl ,

oder in feste Substanz und Lösung

$ClFe$ und HFb in JCl_3 und eine durch resp. ClF und FH dargestellte Lösung;

Hfc und Bfd in JCl und eine durch resp. Hf und fB dargestellte Lösung;

BCp in J_2 und eine durch BC dargestellte Lösung.

Nur den durch Cl , F , f und J gehenden Horizontalen entsprechen offenbar einzelne Körper, resp. Chlor, Trichlorjod, Monochlorjod und Jod.

In Bezug auf die Zahl der nebeneinander vorhandenen Komplexe (Phasen) läßt sich folgendes bemerken:

1. Das Feld rechts von dem Grenzliniensystem entspricht deren zwei, einer Flüssigkeit und einem Dampf.

2. Das Grenzliniensystem deren drei, indem sich da ein fester Körper als dritter Komplex ausscheidet.

3. Die Schnittpunkte zweier Grenzlinien entsprechen deren vier, da die beiden, den einzelnen Linien entsprechenden festen Substanzen dort nebeneinander bestehen.

Von dieser Seite betrachtet, sind H und B als Quadrupelpunkte aufzufassen, wo resp. nebeneinander bestehen:

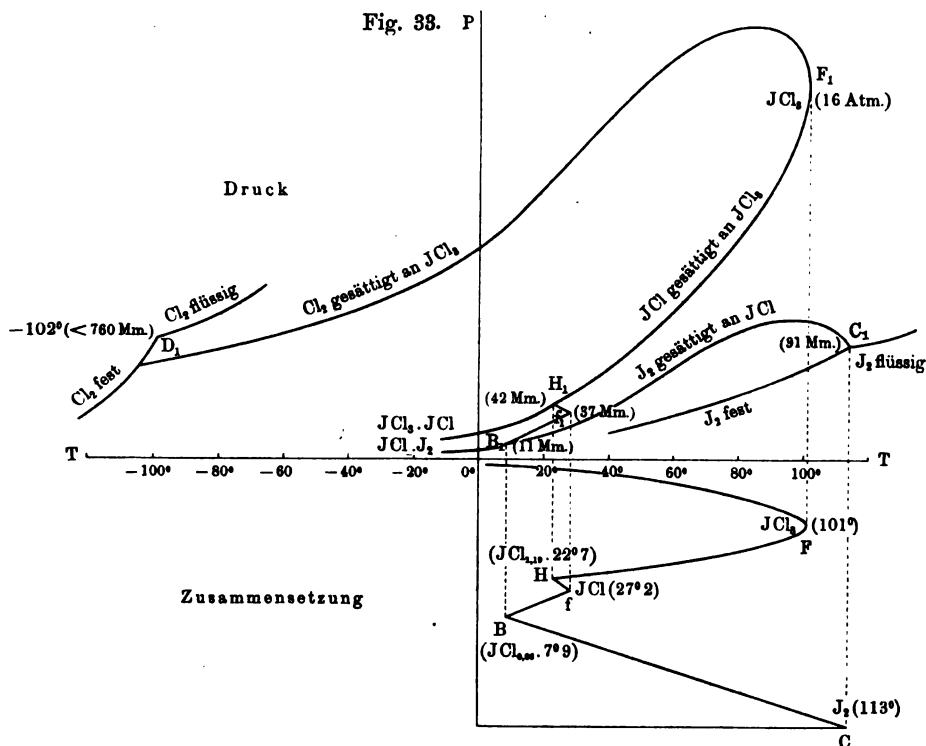
in H : Dampf, Flüssigkeit $JCl_{1,10}$, JCl_3 und JCl ;

„ B : „ „ „ $JCl_{0,66}$, J_2 „ „

Das Obige ist jetzt noch dahin zu vervollständigen, daß auch der immer als anwesend vorausgesetzte Dampf mit zu berücksichtigen ist. Bei den früher behandelten Hydraten lag in dieser Beziehung ein einfacher Fall vor, da der Dampf nur einen der Bestandteile, und zwar das Wasser, enthielt und also eine ein-

fache Tensionsbestimmung ausreichte. Hier liegt die Sache anders, da Chlor und Jod beide im Dampf vorhanden sind, zum Teil auch gebunden; der Tensionsbestimmung ist also auch die Analyse beizufügen; beide Resultate seien nacheinander erwähnt:

Einen Überblick über die Tensionsverhältnisse erhält man, indem die die Hauptdaten enthaltende Fig. 33 im Licht der früher betonten Gesetzmäßigkeit betrachtet wird.



Die Hauptdaten beziehen sich auf die auch in der Fig. 32 durch entsprechende Buchstaben dargestellten Temperaturen, bei denen folgende Schmelzerscheinungen eintreten.

D_1 — Schmelzpunkt von Cl_2 (— 102°) : Druck 11 Mm.

F_1 — " " JCl_3 (101°) : " 16 "

H_1 — " " JCl_3, JCl (22° 7) : " 42 mm

f_1 — " " JCl (27° 2) : " 47 "

B_1 — Schmelzpunkt von JCl_3 (70.9°) : Druck 11 mm

C_1 — " " J_2 (113°) : " 91 "

Berücksichtigen wir jetzt, daß Trichlorjod im geschmolzenen Zustande zum Teil in Chlor und Chlorjod zerfallen ist, was schon daraus hervorgeht, daß der mit dieser Flüssigkeit im Gleichgewicht befindliche Dampf neben Chlor nur wenig Monochlorjod enthält. Die Tensionskurve, von der F_1 einen Punkt bildet, entspricht dann ganz der in Fig. 31 (S. 64) abgebildeten Tensionskurve des Chlorcalciumhydrats $A_1M_1F_1H_1$; zunächst die vertikale Tangente in F_1 , dann das Kurvenstück links oberhalb F_1 , das sich bei sinkender Temperatur auf steigenden Chlorgehalt bezieht und deshalb anfangs einer Druckzunahme entspricht; dann aber sinkt diese Tension und die Kurve stößt auf diejenige, welche die Tension für festes Chlor angiebt, OA (Fig. 31). Drittens, das Kurvenstück F_1H_1 , auf der bei sinkender Temperatur auch die Chlormenge abnimmt, bis aus der Flüssigkeit in H_1 sich neben dem vorhandenen JCl_3 auch JCl ausscheidet. Links von H_1 tritt dann auch die Tensionskurve von JCl_3 auf, wie beim Chlorcalcium diejenige des Hexahydrats. Der bei H_1 sich anschließende Kurvenkomplex $H_1f_1B_1$, der sich auf den Schmelzpunkt von $\text{JCl}(f)$ und die Erniedrigung durch resp. $\text{JCl}_3(fH)$ und $\text{J}_2(fB)$ bezieht, würde ganz dem von F_1 ausgehenden Komplex entsprechen, falls auch JCl beim Schmelzen zerfiel. Da das nicht der Fall ist, wird auch die Existenz der vertikalen Tangente zweifelhaft und man hat nunmehr mit zwei verschiedenen Tensionsänderungen zu thun, die resp. von Lösung des JCl_3 und des J_2 in Cl veranlaßt werden. Links von B_1 tritt dann wiederum die Tensionskurve von ClJ auf. Das letzte Kurvenstück B_1C_1 bezieht sich auf steigende Temperatur bei Sättigung von geschmolzenem ClJ an J_2 ; es schließt mit einer vertikalen Tangente beim Schmelzpunkt von Jod ab, wo auch die beiden Tensionskurven für festes und flüssiges Chlor zusammentreffen.

E. Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern. Physikalische Gleichgewichtserscheinungen.

Hat man es mit drei verschiedenen Körpern zu thun und berücksichtigt man, auch wenn chemische Einwirkung ausgeschlossen ist, die Möglichkeiten von gegenseitiger Löslichkeit u. s. w., so liegt eine sehr umfassende Aufgabe vor, deren Umfang und deren teilweise Lösung an der Hand eines bestimmten Beispiels zu geben sind.

Hier wären anzuführen die Untersuchungen von Wright¹⁾ über aus drei Metallen gebildete Legierungen, welche also das Verhalten von Mischungen dreier Metalle behandeln; derselbe Forscher studirte auch den analogen Fall dreier Flüssigkeiten, Essigsäure, Chloroform und Wasser, und diese leicht zu verfolgenden Gleichgewichtserscheinungen seien hier eingehender vorgeführt. Am einfachsten liegt die Sache, falls man von dem fast unmischbaren Flüssigkeitspaar Chloroform und Wasser ausgeht und den Einfluß verfolgt, welchen wachsender Zusatz von Essigsäure ausübt. Es entwickelt sich dann eine allmählich steigende gegenseitige Löslichkeit, wie sie auch durch Temperaturzunahme bewirkt wird. Folgende Daten weisen dies nach:

Zusammensetzung der beiden Schichten bei steigendem Zusatz von Essigsäure bei 18°.

	Schwere Schicht			Leichte Schicht		
	CHCl ₃	H ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂	CHCl ₃	H ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂
Nr. 1	67	5	28	18	31	51
" 2	60	8	32	25	25	50
" 3	56	10	34	29	23	48

Diese Zunahme der gegenseitigen Löslichkeit schließt, wie es auch bei der durch Temperatursteigerung veranlaßten Erscheinung der Fall ist, mit der völligen Mischbarkeit ab, was bei folgender Zusammensetzung zutrifft:



¹⁾ Roy. Soc. Proc. 49, 174; 50, 372.

Die graphische Darstellung dieses Verhaltens ist mittelst eines gleichschenkeligen Dreiecks ABC durchgeführt, derart, daß man sich die Gewichte der vorhandenen Bestandteile, resp. in A , B und C verlegt denkt, z. B. CHCl_3 also 42 in A , H_2O also 16 in B , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ also 42 in C . Der Schwerpunkt L dieses Gewichtskomplexes ist dann als Darstellung der in Rede stehenden Zusammensetzung benutzt. Die von diesem Punkte vertikal auf BC , AC und AB gezogenen Linien, deren Summe einen konstanten Wert hat, entsprechen dann den in resp. A , B und C gedachten Mengen.

Diese Darstellungsweise gewinnt bedeutend an Durchsichtigkeit, falls man das gleichschenkelige Dreieck in anderer Weise benutzt ¹⁾ und z. B. die Kante AB , Fig. 34, in drei Stücke AD , DE und

Fig. 34.

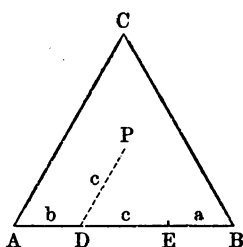
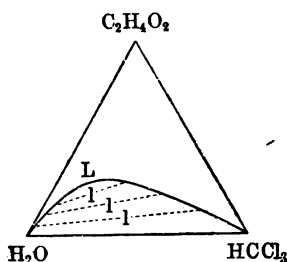


Fig. 35.



EB zerlegt, die den resp. Mengen b , c und a von B , C und A entsprechen. Wird jetzt von D aus eine Linie DP parallel zu AC ausgemessen, deren Länge gleich c ist, dann giebt P in einfacher Weise die betreffende Zusammensetzung an: AD ist die Menge vom in B gedachten Körper, DP diejenige von C und die Kantenlänge minus diesen beiden Stücken entspricht der Menge von A .

Wird diese Darstellungsweise auf den obigen Fall angewandt und denkt man sich in A , B und C resp. Wasser, Chloroform und Essigsäure, so entspricht Fig. 35 der ungefähren Sachlage. Die auf H_2O und CHCl_3 ruhende Kurve drückt die allmähliche Annäherung beider Schichten aus, welche durch Zusatz von

¹⁾ Löwenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 464; Rozeboom, l. c. 15, 147.

Essigsäure erfolgt. Die Hüllslinien l verbinden die nebeneinander bestehenden Schichten und deren Grenzwert L entspricht der Zusammensetzung, bei der völlige Mischbarkeit eintritt.

Es sei schliesslich bemerkt, dass die obige Darstellungsweise vollkommen am Platze ist, wo es sich um drei Körper handelt, die einander ziemlich gleichwertig gegenüber stehen. Handelt es sich dagegen, wie in der grossen Mehrheit von Fällen, um Körper, von denen zwei sich gegen einander ganz anders als gegen den dritten verhalten, wie z. B. um zwei Salze, die sich nur in einem dritten Körper — Wasser — lösen, was schliesslich auch im obigen Falle ziemlich zutrifft, so ist die Benutzung rechtwinkliger Achsen vorzuziehen. Die Menge der zwei Körper kann dann in irgend einer einfachen Weise, z. B. auf bestimmtes Gewicht des dritten bezogen und dann in bekannter Weise als Ordinate und Abscisse aufgetragen werden.

Einfluss der Temperatur. Nach Wahl einer der vorher beschriebenen Darstellungsweisen ist die Einführung des Temperatureinflusses wohl am geeignetsten graphisch darzustellen, indem man die Temperatur auf einer Achse aufträgt, die senkrecht zur Ebene steht, welche die oben angeführte Zeichnung enthält und durch den Achsenursprung (A, Fig. 34) geht. Bei steigender Temperatur ändert sich dann das besprochene Bild in einfacher Weise, indem durch allmähliche Löslichkeitszunahme schliesslich die völlige Mischbarkeit erreicht wird, welche dann durch das gleichschenkelige Dreieck selbst dargestellt wird. Bei abnehmender Temperatur verwickelt sich die Sache, um beim allmählichen Festwerden der drei Körper sich wiederum sehr einfach zu gestalten, weil da die im allgemeinen auftretende Nichtmischbarkeit das ganze Problem hinfällig macht.

F. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern.

Auch dort, wo es sich um chemische Gleichgewichtserscheinungen bei gleichzeitiger Wirkung dreier Körper handelt, liegen nur vereinzelte systematische Untersuchungen vor. Dieselben

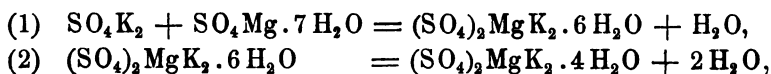
betrafen hauptsächlich die Doppelsalze, von denen wir den Schönit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) als Beispiel vorführen wollen, während anderseits die etwas verwickelteren Verhältnisse bei den Doppelverbindungen von Eisenchlorid und Salzsäure klarzulegen sind.

1. Der Schönit, $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾.

Bei Untersuchung dieses Doppelsalzes, dessen Existenzfähigkeit in Berührung mit Lösung durch zwei Umwandlungen, bei resp. — 3° und + 92° abgeschlossen wird, war die Frage nach der Möglichkeit seines Auftretens ganz allgemein zu lösen. Nunmehr geht aus der Untersuchung hervor, was aus einer Kombination von K_2SO_4 , MgSO_4 und H_2O wird, falls sowohl Mengenverhältnisse als Temperatur verändert werden. Nur einige Einschränkungen waren bei dieser umfassenden Aufgabe gemacht und zwar die, daß als Druck die Tension der betreffenden Lösung gewählt wurde und die Verhältnisse also so liegen, wie sie sich beim Arbeiten im offenen Gefäße zeigen. Die Temperatur andererseits war abgegrenzt durch die Eisbildung, resp. die kryohydratischen Erscheinungen, wo die Gleichgewichtsverhältnisse einen natürlichen Abschluß finden; nach oben hin wurde bis zum Siedepunkt der betreffenden Lösungen gearbeitet.

Die zwei Umwandlungen des Schönits. Die beiden Umwandlungen, welche die Existenzfähigkeit des Schönits beiderseitig abschließen, sind nicht derselben Art. Bei Abkühlung in Berührung mit Wasser nimmt Schönit bei bestimmter Temperatur daselbe auf und zerfällt in die Einzelsalze. Beim Erwärmen verliert er ebenfalls bei bestimmter Temperatur Krystallwasser, jedoch ohne weiteren Zerfall unter Bildung eines wasserärmeren Hydrats, $(\text{SO}_4)\text{MgK}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das, dem Astrakanit, $(\text{SO}_4)_2\text{MgNa}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in Zusammensetzung entsprechend, als Kaliastrakanit bezeichnet wurde ²⁾. Folgende Gleichungen bringen die betreffenden Umwandlungen zum Ausdruck:

¹⁾ van der Heide, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 416. — ²⁾ Derselbe, Berl. Ber. 26, 414; Naupert, Wense, l. c. 26, 873.



Die erste Umwandlung zeigte sich, indem sich bei Krystallisation einer Lösung beider Sulfate im Winter über Nacht eine vollkommen feste, zum Teil aus Eis bestehende Masse ergab, die beim Auftauen die Krystalle von Kalium- und Magnesiumsulfat neben einander zeigte, Schönit war abwesend, bildete sich jedoch allmählich bei Zimmertemperatur unter Aufzehrung der erstgenannten Salze. Um die betreffende, hier vorliegende Temperaturgrenze zu ermitteln, wurde statt der sogenannten dilatometrischen die bei niederer Temperatur bequemere, sogenannte thermometrische Methode benutzt. Etwa 80 g Schönit wurden mit 40 g Wasser gemischt und, unter Umrühren mit Thermometer, in Schnee und Salz abgekühlt; die pro Minute verzeichnete Temperaturabnahme zeigte bei -3° ein Minimum. Nachdem die vollkommen festgewordene Masse, mit Baumwolle umgeben, sich selbst überlassen war, wurde die Temperatursteigerung ermittelt. Wiederum hielt das Thermometer bei -3° an. Dies ist also die Temperatur, welche der obigen Umwandlung (1) entspricht. Die zweite Umwandlung zeigte sich dadurch, daß bei Krystallisation von Lösungen, welche Kalium- und Magnesiumsulfat enthalten, in höherer Temperatur statt des sonst auftretenden Schönits, $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ein wasserärmeres Salz, $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Kaliastrakanit, auftrat und das Dilatometer zeigte, daß diese Umwandlung bei 92° stattfand. In Berührung mit Wasser sind also für Schönit die Temperaturen von -3° und $+92^\circ$ die äußersten Existenzgrenzen.

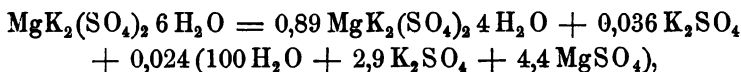
Einblick in das Gesamtverhalten von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Wasser. Nach Feststellung der obigen Daten wurde jetzt die mehr allgemeine Frage in Angriff genommen: Was entsteht, falls die beiden Sulfate in wechselndem Verhältnis mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen zusammengebracht werden? Es läßt sich dann noch eine weitere Umwandlungstemperatur voraussehen, die aus einer genaueren Betrachtung der bei 92° vor sich gehenden Spaltung des Schönits hervorgeht. Die Analyse der bei 92° an dem sich umwandelnden Schönit gesättigten Lösung ergab auf 100 Lösung:

17,6 K_2SO_4 und 18,7 $MgSO_4$,

d. i. in Molekülen:



Die genauere Umwandlungsformel ist also:



d. h. es findet Kaliumsulfat-, jedoch nicht Magnesiumsulfat-Ausscheidung statt.

Damit ist aber gleichzeitig angedeutet, daß noch eine zweite Umwandlungstemperatur für Schönit aufzuweisen sein muß, falls er sich in Berührung mit überschüssigem Magnesiumsulfat befindet. Das mit beiden Salzen beschickte Dilatometer zeigte thatsächlich die gesuchte Umwandlung bei 72°. Aber daselbe Dilatometer zeigte noch eine zweite Umwandlung, die schon bei 47° 3 eintrat und davon herrührte, daß Magnesiumsulfat von Heptahydrat, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$, in Hexahydrat, $MgSO_4 \cdot 6 H_2O$, sich verwandelt.

Hiermit sind die Hauptverhältnisse des Schönits klargelegt und es lassen sich dessen Existenzbedingungen darstellen durch ein von vier Umwandlungsprodukten umgebenes Feld, dessen genaue Form durch einige Löslichkeitsbestimmungen zu ermitteln ist.

Löslichkeitsbestimmungen. Die obige Bestimmung bei 92°, wo gleichzeitig Sättigung an $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6 H_2O$, $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4 H_2O$, K_2SO_4 vorliegt, ist in den Figuren 36 und 37 als Punkt *H* in der früher beschriebenen Weise aufgetragen (S. 75), derart, daß $MgSO_4$ durch H_1 als vertikale, K_2SO_4 durch H_2 als horizontale Projektion oberhalb und unterhalb der Temperaturachse dargestellt sind.

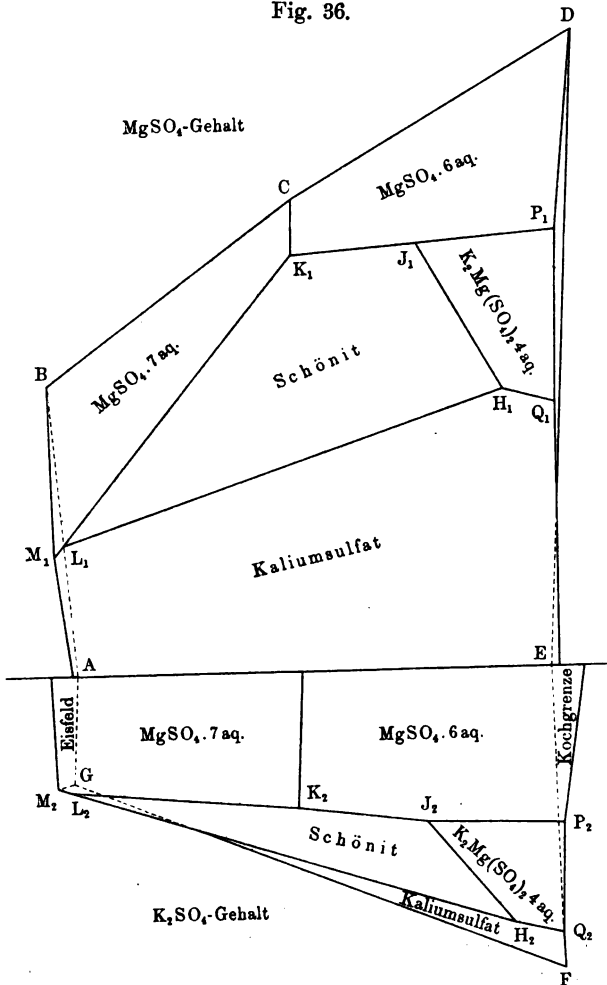
Die zweite Temperatur 72°, wo Umwandlung des Schönits bei Anwesenheit von Magnesiumsulfathexahydrat vorliegt, entspricht also der Sättigung an $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 6 H_2O$, $(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4 H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 6 H_2O$. Das Resultat der Löslichkeitsbestimmung war auf 100 Lösung:



Dies Resultat ist durch Punkt J_1 gegeben.

Die dritte Umwandlungstemperatur $47^{\circ}3$, wo Umwandlung von Magnesiumsulfatheptahydrat in Hexahydrat bei Anwesenheit von Schönit auftritt, und also gleichzeitige Sättigung an $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2$

Fig. 36.



. $6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, ergab folgendes Resultat bei der Löslichkeitsbestimmung:

9,9 K_2SO_4 27,9 MgSO_4 (Punkt K_1).

Schließlich der Zerfall des Schönlits in die Einzelsulfate bei -3° , wo also eine Lösung gleichzeitig an $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 und $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gesättigt, möglich ist. Resultat:



Das Schönlitfeld ist hiermit durch Verbindung der Punkte L , K , J , H gegeben. Es bezieht sich dann:

H auf Sättigung an $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4					
HJ	"	"	"	"	—
J	"	"	"	"	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
JK	"	"	"	"	—
K	"	"	"	"	$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
KL	"	"	"	"	—
L	"	"	"	"	K_2SO_4
LH	"	"	"	"	—
$HJKL$	"	"	"	"	—

Die betreffenden Linien gehen nach Etard¹⁾, falls die Löslichkeit, wie hier, auf 100 Teile der Lösung bezogen wird, ziemlich gerade; während die von -3° bis 92° sich ausdehnende Kurve, auf Sättigung an Schönlit und Kaliumsulfat bezüglich, durch folgende von Precht und Wittgen²⁾ herrührende Bestimmungen genau gegeben ist:

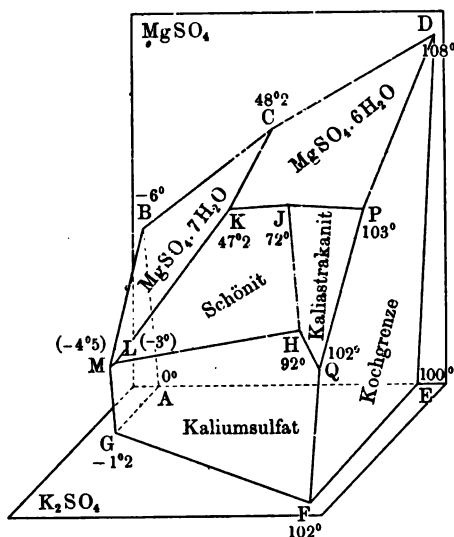
Temp.	K_2SO_4	MgSO_4	Temp.	K_2SO_4	MgSO_4
10°	9,4	9,8	60°	15,2	16,3
20°	10,9	10,8	70°	15,6	16,8
30°	12,4	11,8	80°	16	17,1
40°	13,8	13,1	80°	16,6	18,1
50°	14,7	14,8	90°	17,2	18,2

Umgebung des Schönlitfeldes. Nachdem hiermit die allseitige Umgrenzung des Schönlitfeldes festgestellt ist, handelt es sich um weitere Durchführung und Angabe desjenigen, woran sich das Hauptfeld anschließt. Unterhalb LH (Fig. 37), welche Linie der Sättigung an Schönlit und Kaliumsulfat entspricht, liegt dann das auf Sättigung an Kaliumsulfat bezügliche Feld, das unter fortwährender Abnahme des Magnesiumsulfatgehalts mit der Löslichkeitslinie für reines Kaliumsulfat abschließt, welche auf der horizontalen Projektionsebene in GF fällt.

¹⁾ Compt. rend. 98, 993, 1276, 1432. — ²⁾ Berl. Ber. 15, 1671.

Oberhalb LKJ liegt in analoger Weise das Feld für Sättigung an Magnesiumsulfat, das auf der vertikalen Projektionsebene in der Löslichkeitslinie für reines Magnesiumsulfat BD abschließt. Nur ist hier noch die Umwandlung von Hepta- in Hexahydrat zu berücksichtigen, welche für reines Salz bei 48° stattfindet und dem Punkte C entspricht. Dieser Punkt ist dann mit K durch eine Linie zu verbinden, welche die Sättigung an beiden Hydraten darstellt und das Magnesiumsulfatfeld in eine für Hepta- und eine für Hexahydrat bezügliche Hälfte teilt.

Fig. 37.



Die graphische Darstellung erhält nun eine allseitige Abrundung, indem noch als Abschluss links das Eisfeld und rechts die Kochgrenze hinzugefügt wird.

Das Eisfeld ist durch drei Bestimmungen gegeben:

1. Kryohydratische Temperatur von Magnesiumsulfat -6° (Guthrie), in der Figur durch B bezeichnet.
2. Kryohydratische Temperatur von Kaliumsulfat $-1^\circ 2$, in der Figur durch G bezeichnet.
3. Kryohydratische Temperatur von der Mischung der beiden Sulfate $-4^\circ 5$.

Welche Zusammensetzung die Lösung bei letzterer Temperatur besitzt, ergibt sich aus der Anwendung von Meyerhoffers Regel, nach welcher bei einer Umwandlung die Löslichkeitskurve für das am Boden verbleibende Salz sich ohne wesentliche Richtungsänderung fortsetzt. Der Kaliumsulfatgehalt, der bei $-4^\circ 2$ an beiden Sulfaten gesättigten Lösung, ergibt sich also beim Verlängern

der auf K_2SO_4 -Gehalt bezüglichen Linie für Sättigung an K_2SO_4 und $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (H_2L_2 in der horizontalen Projektion). Ebenso ergibt sich der $MgSO_4$ -Gehalt beim Verlängern von K_1L_1 in der vertikalen Projektion und der Punkt M stellt also bei der kryohydratischen Temperatur der Salzmischung die Zusammensetzung der Lösung vor. Das Eisfeld ist somit eine durch B , M , G und A (Gefrierpunkt des Wassers) gehende, fast vertikale Ebene, deren Grenzränder und Punkte folgende Bedeutung haben:

- A — Gefrierpunkt des reinen Wassers (0°);
- AB — „ der Lösungen von Magnesiumsulfat;
- B — Kryohydratischer Punkt der Magnesiumsulfatlösung (-6°);
- AG — Gefrierpunkt der Lösungen von Kaliumsulfat;
- G — Kryohydratischer Punkt der Kaliumsulfatlösung ($-1^\circ 2$);
- BM — Gefrierpunkt der Lösungen, welche an Magnesiumsulfat gesättigt sind, mit steigendem Gehalt an Kaliumsulfat;
- M — Kryohydratischer Punkt von Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat ($-4^\circ 5$);
- GM — Gefrierpunkt der Lösungen, welche an Kaliumsulfat gesättigt sind, mit steigendem Gehalt an Magnesiumsulfat, bis in M auch daran Sättigung eintritt.

Schließlich noch die Kochgrenze:

Einerseits hat man da in der vertikalen Projektionsebene mit dem Siedepunkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung zu thun, bei 108° in D , anderseits in der horizontalen Projektionsebene mit dem Siedepunkt der gesättigten Kaliumsulfatlösung, bei 102° in F .

Drittens hat man den Siedepunkt des reinen Wassers in E .

Zwischen den beiden, Magnesium- und Kaliumsulfat, hat man nun aber, durch die Bildung von Kaliatrakanit, die Kombinationen:

Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit,
Kaliumsulfat " "

denen beiden der Siedepunkt resp. 103° und 102° zukommt.

Welches ist nun die Zusammensetzung der siedenden Lösungen? Zwei Löslichkeitsbestimmungen sind dazu ausgeführt, um den Lauf, einerseits der Kurve *KJ*, andererseits der Kurve *LH*, beide rechts von der Grenze zwischen Schönit und Kaliastrakanit, *HJ*, zu bestimmen. Diese Kurven beziehen sich also auf Sättigung an Kaliastrakanit und resp. Magnesium- und Kaliumsulfat.

Sättigung an Kaliastrakanit und Magnesiumsulfat, auf 100 Lösung:

85° $10,8 \text{ K}_2\text{SO}_4$ $29,4 \text{ MgSO}_4$,

Sättigung an Kaliastrakanit und Kaliumsulfat auf 100 Lösung:

98° $18 \text{ K}_2\text{SO}_4$ $18,5 \text{ MgSO}_4$.

Hierdurch wird das Eintragen der Linien *JP* und *HQ* nötig, die bis 103° (*P*) und 102° (*Q*) verlängert sind.

Von der Kochgrenze sind hiermit die wesentlichen Punkte und die Umrandung gegeben:

- E* — Siedepunkt des Wassers (100°);
- ED* — Siedepunkt der Magnesiumsulfatlösungen;
- D* — Siedepunkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung (108°);
- DP* — Siedepunkt der an Magnesiumsulfat gesättigten Lösungen bei steigendem Gehalt an Kaliumsulfat;
- P* — Siedepunkt der an Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit gesättigten Lösung (103°);
- PQ* — Siedepunkt der an Kaliastrakanit gesättigten Lösungen;
- Q* — Siedepunkt der an Kaliastrakanit und Kaliumsulfat gesättigten Lösung (102°);
- QF* — Siedepunkt der an Kaliumsulfat gesättigten Lösungen bei abnehmendem Gehalt an Magnesiumsulfat;
- F* — Siedepunkt der an Kaliumsulfat gesättigten Lösung, (102°);
- FE* — Siedepunkt der Kaliumsulfatlösungen.

Die durch diese Punkte und Linien gehende Ebene bildet dann die Kochgrenze sämtlicher nicht gesättigter Lösungen und schließt das Gebilde rechts ab.

Ein paar sehr hübsche Bestätigungen des Meyerhoffer'schen Satzes, wonach bei Umwandlung die Löslichkeitskurve den scharfen Knick nur für den sich am Boden verwandelnden Bestandtheil zeigt, nicht aber auch für den unverändert bleibenden, sind:

In K ändert sich Magnesiumsulfat von Hepta- in Hexahydrat, während Kaliumsulfat als Schönit unverändert bestehen bleibt; dem entsprechend zeigt die Magnesiumsulfatlinie $L_1 K_1 J_1$ den scharfen Knick, die Kaliumsulfatlinie $L_2 K_2 J_2$ dagegen einen kaum merklichen.

Ebenso bleibt in H das Kaliumsulfat als solches liegen, während Magnesiumsulfat von Schönit in Astrakanit übergeht; dem entsprechend zeigt sich hier der Knick nur in $L_1 H_1 Q_1$, nicht in $L_2 H_2 Q_2$.

Weniger auffallend sind die Verhältnisse in J , wo Kaliumsulfat sich von Schönit zu Astrakanit ändert; der gröfsere beider Knicke liegt auch hier im Kaliumsulfatfelde. Der Unterschied ist aber so klein, dafs er sich erst aus dem Zahlenvergleich herausstellt:

Temperatur	K_2SO_4	Zunahme pro 1°	SO_4Mg	Zunahme pro 1°
47° 2	9,9		27,9	
72°	10,7	0,03	29	0,04
85°	10,8	0,007	29,4	0,03

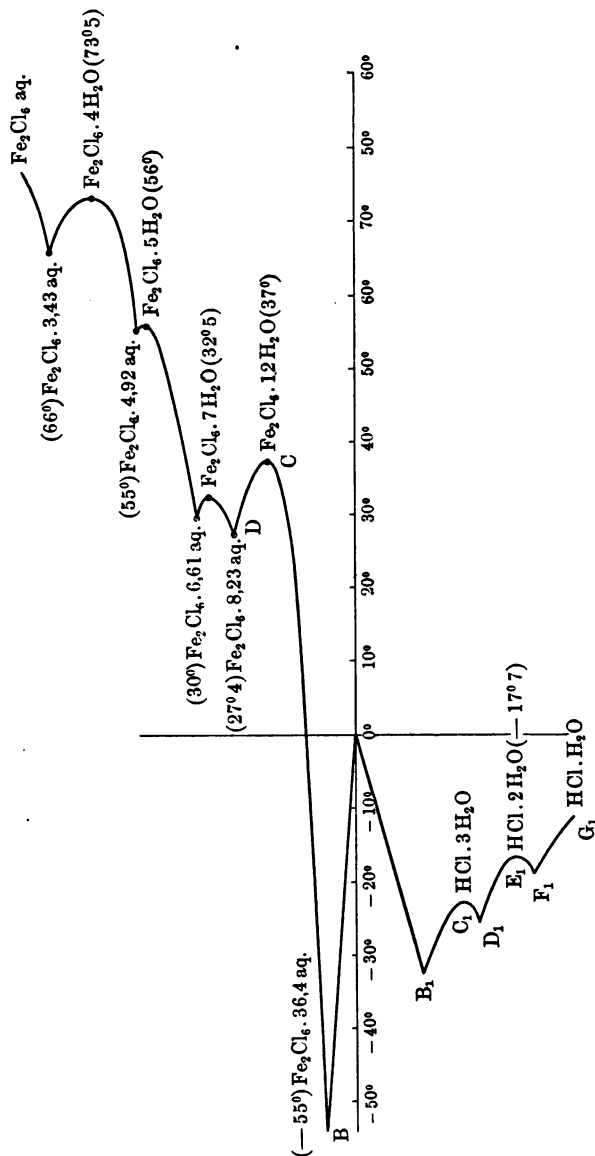
2. Die Gleichgewichte zwischen Eisenchlorid, Salzsäure und Wasser¹⁾.

Der Unterschied zwischen den hier vorliegenden Gleichgewichtsverhältnissen und den im vorigen Falle beschriebenen rührt daher, dafs hier die interessante Möglichkeit der völligen Schmelzbarkeit auftritt. Schon beim Chlorcalcium wurde dieselbe (S. 62) besprochen. Hier handelt es sich um ähnliches in dem

¹⁾ Roozeboom und Schreinemakers Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 588.

mehr verwickelten Fall des dreifachen Komplexes. Davon ausgehend, ist es angemessen, zunächst die paarweisen Kombinationen zu nehmen; oben waren dies Wasser und Kaliumsulfat

Fig. 38.



einerseits, Wasser und Magnesiumsulfat andererseits; hier sind es einerseits Wasser und Eisenchlorid, andererseits Wasser und Salzsäure.

Stellen wir die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Wasser und Eisenchlorid in Fig. 38 (a. v. S.), obere Hälfte, graphisch als Löslichkeitskurve des Eisenchlorids dar; dieselbe besteht aus den fünf Stücken, welche sich resp. auf $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Fe_2Cl_6 Anhydrid beziehen. Jedes Stück besteht aus zwei nach rückwärts verlaufenden Kurvenästen, deren gemeinsamer Punkt mit vertikaler Tangente dem Schmelzpunkt entspricht, resp. einer Zusammensetzung der Lösung, welche derjenigen des Hydrats gleich ist.

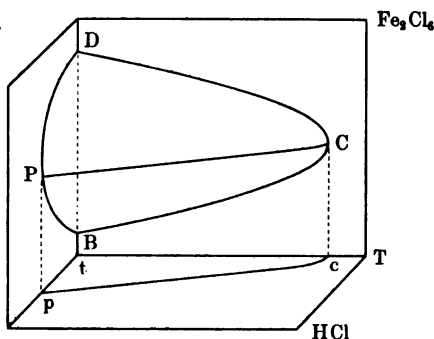
Die Löslichkeit der bei niederen Temperaturen bestehenden Salzsäurehydrate wollen wir in derselben Fig. 38 nach unten ausmessen. Wir können da auch vom selben Punkte 0° für reines Wasser ausgehen, und kommen dann, der Kurve entlang, welche die Gefrierpunkte der Lösungen von Salzsäure darstellt, auf die kryohydratische Temperatur¹⁾ des Hydrates $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in B_1 , dann auf die Lösung dieses Hydrates $B_1 C_1 D_1$, welche in C_1 der Zusammensetzung des festen Körpers entspricht²⁾ und schließlich in D_1 durch Ausscheidung von $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zum Abschlufs kommt; dann tritt die Kurve $D_1 E_1 F_1$ für Sättigungen dieses Hydrates auf mit dem Schmelzpunkte in E_1 ($-17^\circ 7$) und der Ausscheidung von $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in F_1 .

Betrachten wir jetzt die Möglichkeiten, die durch gleichzeitige Anwesenheit von FeCl_6 , H_2O und HCl gegeben sind. Deren graphische Darstellung erhält man, indem die obigen Zeichenebenen als Projektionsebenen benutzt werden; diejenige, in der oben das Eisenchlorid aufgetragen wurde, sei als vertikale, die andere, die das Verhalten der Salzsäure zum Ausdruck brachte, sei als horizontale Projektionsebene benutzt; der Raum zwischen beiden entspricht dann demjenigen, was bei gleichzeitiger Anwesenheit von $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{HCl}$ und H_2O eintritt.

¹⁾ Nach Pickering (Berl. Ber. 26, 28) bei -85° . — ²⁾ Dasselbst bei -25° .

Das erhaltene Bild sei schrittweise an der Hand der Fig. 39 besprochen, indem man z. B. von der Kurve BCD für die gesättigten Lösungen des $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ausgeht, und zwar von Punkt C , wobei die Lösung eben diese Zusammensetzung bekommt, und es sich also um den Schmelzpunkt dieses Hydrates handelt. Wird Salzsäure zugesetzt, so tritt die dadurch veranlasste Schmelzerniedrigung ein, deren Ausdruck eine durch C gehende Horizontale CP ist, welche, der Temperaturerniedrigung entsprechend, nach links verläuft. Eine entsprechende Linie wird von jedem Punkte der Kurve BCD als Darstellung der durch HCl -Zusatz bewirkten Schmelzerniedrigung entstehen und so bildet sich eine gewölbte, etwa schuhförmige Fläche aus, die in BCD auf der Vertikalebene ruht und sich von da aus allmählich nach vorn links erhebt. Graphisch kommt

Fig. 39.



die Form der Fläche zum besseren Ausdruck, wenn man den sich auf eine bestimmte Temperatur t beziehenden Durchschnitt konstruiert, indem die senkrecht zur Temperaturachse gehende Ebene aufgetragen und die so durch Schneidung gebildete Kurve DPB in der Zeichnung eingetragen wird.

Eine ähnliche gekrümmte Fläche entspricht nun jeder Hydratkurve und wo zwei derselben zusammentreffen, z. B. in einer von D in Fig. 38 ausgehenden Linie, erscheint die gleichzeitige Existenz zweier Hydrate $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei allmählich steigender Salzsäuremenge zum graphischen Ausdruck gebracht.

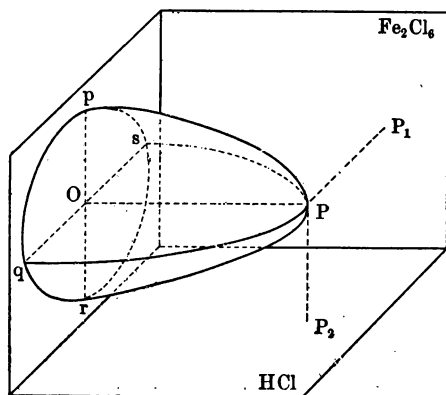
Entsprechende Formen erheben sich auf der Horizontalebene als Darstellung der durch Eisenchloridzusatz erniedrigten Schmelztemperaturen der Salzsäurehydrate und zu erörtern bleibt nur noch das Auftreten der Punkte, in denen die Durchschnittslinien zweier Flächen sich treffen können. Nehmen wir z. B. die

an OB (Fig. 38, S. 85) einerseits, an OB_1 andererseits anstossende Fläche, welche die Eisbildung darstellt; in O also reines Wasser, OB Lösungen von Eisenchlorid bis zur Sättigung an $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in B ; OB_1 Lösungen von Salzsäure bis zur Sättigung an $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Von B und B_1 aus gehen dann Kurven, die durch Schneidung mit den auf BCD resp. $B_1C_1D_1$ ruhenden Formen entstanden sind. Die erste Kurve bezieht sich auf die durch HCl bewirkte Erniedrigung der kryohydratischen Temperatur von $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, die zweite auf die durch Fe_2Cl_6 bewirkte Erniedrigung der kryohydratischen Temperatur von $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Treffen sich beide Kurven, so entsteht ein Schnittpunkt, deutend auf gleichzeitige Anwesenheit von Eis, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, als Bodenkörper einer Lösung, die bei Wärmeentnahme bei eben dieser Temperatur zu den oben genannten Körpern erstarrt; mit anderen Worten, es handelt sich um die kryohydratische Temperatur der Mischung von $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Dem entsprechenden läßt sich über das Auftreten irgend anderer Schnittpunkte aussagen.

Eine gesonderte Behandlung verdienen schliesslich noch die Verbindungen, welche gleichzeitig Fe_2Cl_6 , HCl und H_2O enthalten und ebenfalls, wie es mit den Hydraten der Fall war, einen

Fig. 40.



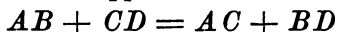
Schmelzpunkt aufweisen, d. h. bei bestimmter Temperatur von völlig fest zu einer klaren Schmelze werden. Es sind dies die Verbindungen $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; erstere schmilzt bei $45^\circ 7$, die zweite bei -3° , die dritte bei -6° . Verfolgen wir insbesondere das Verhalten dieser ersten Ver-

bindung und tragen also den Schmelzpunkt durch Projektion in einem Punkte P (Fig. 40) auf. Die Fläche, welche das Gesamtverhalten darstellt, wird dann am leichtesten erhalten, indem zwei Durchschnitte ermittelt werden, mit Ebenen, welche parallel zur Temperaturachse, resp. vertikal und horizontal verlaufen. Erstere stellt dann die Schmelzerniedrigung vor, welche Zusatz oder Entnahme von Fe_2Cl_6 zur Folge hat; letztere ist diejenige, welche durch Zusatz oder Entnahme von HCl erfolgt. Beide Durchschnitte pPr und sPq stoßen bei P in einem scharfen Winkel zusammen, falls die Schmelzung ohne Zerfall vor sich geht und also die entstandene Flüssigkeit als aus $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Molekülen bestehend gedacht werden kann. P bildet dann die Spitze eines Kegels, von dem pPr und sPq ein paar zu einander senkrechte Schnitte bilden. Wird dagegen die Schmelzung vom teilweisen Zerfall begleitet, wie es wohl hier stattfindet, so bilden die betreffenden Linien sP und Pq Teile einer Kurve, die in P eine vertikale Tangente hat, und das Ganze gleicht etwa einem Stück eines Rotationsellipsoides oder einer Kugel. In beiden Fällen wird das Verhalten bei konstanter Temperatur durch eine Linie dargestellt, welche bei Schneidung mit irgend einer zur Temperaturachse vertikalen Ebene erhalten wird. Dieselbe ist eine geschlossene Kurve und stellt die Löslichkeit der Verbindung $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei gegebener Temperatur dar; die betreffenden Lösungen haben eine Zusammensetzung, die sich von $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, welches durch O dargestellt ist, entfernt und zwar in p durch Mehrgehalt an Fe_2Cl_6 allein, in pq durch Mehrgehalt an Fe_2Cl_6 und HCl , in q durch Mehrgehalt an HCl allein, in qr durch Mehrgehalt an HCl , aber Mindergehalt an Fe_2Cl_6 , in r durch letzteres allein u. s. w.

Das Zusammentreffen dieses Flächengebildes mit denjenigen, welche sich auf die früher besprochenen Hydrate beziehen, entspricht dann dem Auftreten derselben neben der schon vorhandenen Verbindung: $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

G. Gleichgewichtserscheinungen bei vier Körpern.

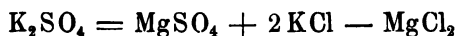
Diese letzte Kategorie von Gleichgewichtserscheinungen, welche jetzt zu besprechen ist, wurde bis dahin nur ganz vereinzelt systematisch in Untersuchung genommen. Dieselbe beansprucht indessen ein besonderes Interesse, indem sie die Möglichkeit eröffnet, auch kompliziertere chemische Vorgänge im Rahmen derartiger umfassender Untersuchungen zu studiren. Während bei Anwesenheit von einem Körper nur von Umwandlung, bei der von zweien auch noch von Spaltung und Bildung, bei der von dreien auch noch von Verdrängung die Rede sein konnte, liegt jetzt, da die Anwesenheit von vier Körpern gegeben ist, auch noch die Möglichkeit des doppelten Umtausches nach dem Schema:



vor und damit wohl die der verwickeltsten der jetzt bekannten Reaktionsvorgänge.

Indessen ist die diesbezügliche Untersuchung erst im Anfangsstadium und es läßt sich nur mitteilen, wie die Verhältnisse bei konstanter Temperatur klargelegt sind.

Es handelt sich hierbei um die Arbeit von Löwenherz¹⁾, welche die Kenntnis des wechselseitigen Verhaltens von vier Salzen, KCl , $MgCl_2$, $MgSO_4$, K_2SO_4 und Wasser erzielte. Die vier Körper, die hier eine Rolle spielen, können als ein aus vier Komponenten aufgebautes Ganzes betrachtet werden, da z. B. K_2SO_4 nach der Bezeichnung



entstanden gedacht werden kann aus Magnesiumsulfat und Chlorkalium durch Entnahme eines Magnesiumchloridmoleküls.

Die Verhältnisse bei 25° stellen sich dann folgenderweise dar:

1. Löslichkeit der einzelnen Salze:

A. KCl	1000 Mol. H_2O ,	44 Mol. K_2Cl_2 ,
B. $MgCl_2$	1000 " "	108 " $MgCl_2$,
C. $MgSO_4$	1000 " "	58 " $MgSO_4$,
D. K_2SO_4	1000 " "	12 " K_2SO_4 .

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 13, 459.

2. Paarweise Kombination der Salze mit einem gemeinschaftlichen Ion.

KCl und K_2SO_4 . Zwei Linien stellen diese Löslichkeitsverhältnisse dar, für Sättigung an KCl bei zunehmendem K_2SO_4 -Gehalt und für Sättigung an K_2SO_4 bei zunehmendem KCl-Gehalt. Dieselben treffen bei gleichzeitiger Sättigung an beiden Salzen zusammen, wobei die Lösung folgende Zusammensetzung besitzt:

E. KCl, K_2SO_4 , 1000 Mol. H_2O , 42 Mol. K_2Cl_2 , 1,5 Mol. K_2SO_4 .

K_2SO_4 und $MgSO_4$. Durch das Auftreten des Doppelsulfats $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (Schönit) treten hier folgende Stadien auf:

Sättigung an K_2SO_4 bei zunehmendem $MgSO_4$ -Gehalt bis zur Sättigung an Schönit bei der Zusammensetzung:

F. K_2SO_4 , $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$,

1000 Mol. H_2O , 16 Mol. K_2SO_4 , 22 Mol. $MgSO_4$.

Sättigung an Schönit bei zunehmendem $MgSO_4$ -Gehalt bis zur Sättigung an $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bei der Zusammensetzung:

G. $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$,

100 Mol. H_2O , 14 Mol. K_2SO_4 , 38 Mol. $MgSO_4$.

Schließlich Sättigung an $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bei abnehmendem K_2SO_4 -Gehalt, abschließend in der an $MgSO_4$ allein gesättigten Lösung.

$MgSO_4$ und $MgCl_2$. Durch das Auftreten des Magnesiumsulfathexahydrats entstehen hier entsprechend:

H. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$,

1000 Mol. H_2O , 15 Mol. $MgSO_4$, 73 Mol. $MgCl_2$.

I. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$,

1000 Mol. H_2O , 14 Mol. $MgSO_4$, 104 Mol. $MgCl_2$.

$MgCl_2$ und KCl. Durch das Auftreten des Carnallits entstehen ebenso hier:

J. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2KCl \cdot 6H_2O$,

1000 Mol. H_2O , 105 Mol. $MgCl_2$, 1 Mol. K_2Cl_2 .

K. $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O \cdot KCl$,

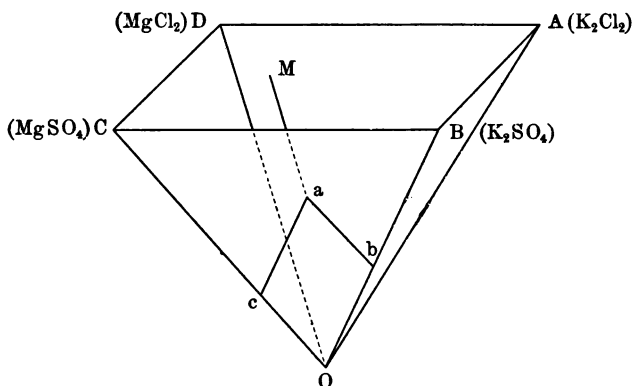
1000 Mol. H_2O , 99 Mol. $MgCl_2$, 1 Mol. K_2Cl_2 .

3. Dreifache Kombinationen.

Während obiges sich dem früher Behandelten anschloß und nur die Anwendung desselben in einigen speciellen Fällen darstellte, bietet die jetzt vorliegende Aufgabe das wesentlich Neue dieser Abteilung. Sowohl die grundlegende Betrachtung als die graphische Darstellungsweise verdienen deshalb eine eingehende Erörterung.

Von grundlegender Wichtigkeit ist die Frage nach der Zahl der Bodenkörper, welche notwendig sind, um der Lösung eine bei gegebener Temperatur bestimmte Zusammensetzung zu geben. Bemerken wir dazu, daß alle in Rede stehenden Lösungen

Fig. 41.



durch irgend drei der Salze KCl , MgCl_2 , MgSO_4 , K_2SO_4 erhalten werden können. Fangen wir z. B. mit KCl an, so hat die Lösung bei gegebener Temperatur bestimmte Zusammensetzung bei Anwesenheit eines Bodenkörpers, des KCl selbst; fügen wir dann K_2SO_4 zu, so tritt wiederum bestimmte Zusammensetzung auf bei Anwesenheit des zweiten Bodenkörpers, hier K_2SO_4 ; fügen wir schließlich ein drittes Salz, etwa MgSO_4 hinzu, so wechselt wiederum die Concentration, bis sie durch Ausscheidung eines neuen Salzes, hier $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, festgelegt wird, also jetzt von drei Bodenkörpern.

Zu demselben Schluß führt auch Gibbs Phasenregel, die bekanntlich aussagt, daß die Zusammensetzung der sog. Phasen,

d. h. der mechanisch trennbaren Teile, also auch die Zusammensetzung der Lösung eine ganz bestimmte ist, falls die Phasenzahl die Zahl der sog. Stoffe um eins übertrifft. Stoffe sind dann die Bestandteile, welche notwendig und genügend sind, um das betreffende System aufzubauen, hier also drei Salze und Wasser, insgesamt vier. Bei Vorhandensein von fünf Phasen hat also die Lösung eine bestimmte Zusammensetzung; von diesen fünf Phasen ist der über der Lösung befindliche Dampf eine, die Lösung die zweite, also legen drei Bodenkörper die Zusammensetzung der Lösung fest.

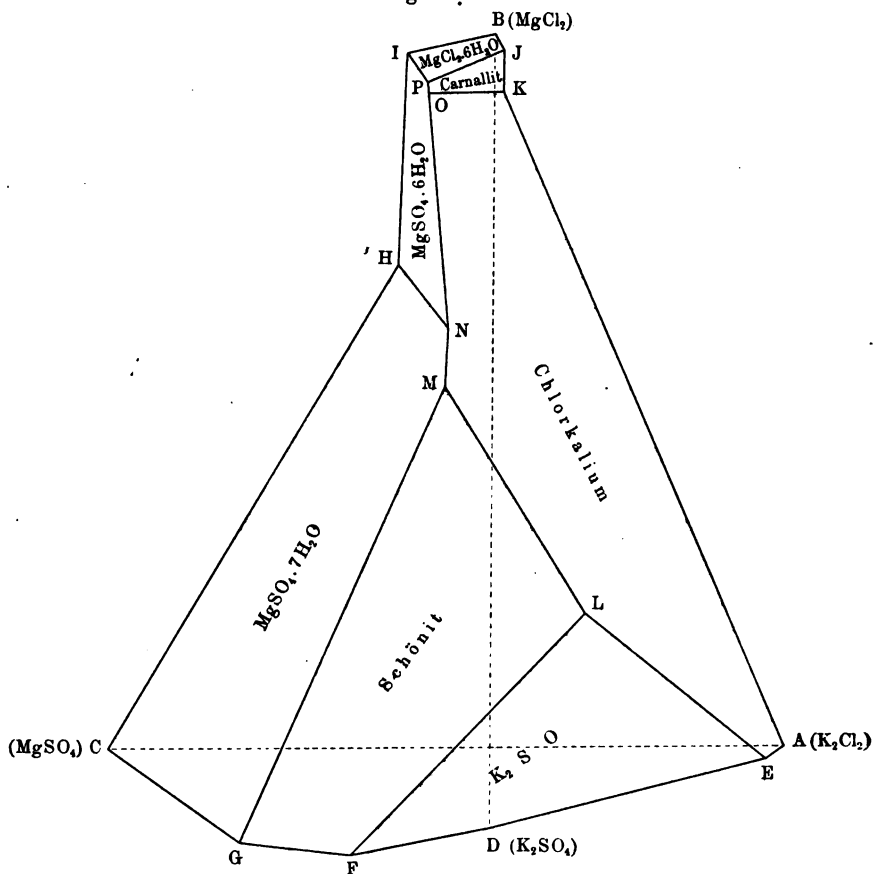
Betrachten wir nun in unserem Falle die Möglichkeiten dreier Salzkombinationen, wobei es sich um KCl , K_2SO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dann aber auch um $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper handelt, so wären das im ganzen nicht weniger als 35 Fälle. Da jedoch z. B. K_2SO_4 und MgSO_4 nicht nebeneinander bestehen können, sondern Schönit bilden, da weiter $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit KCl Carnallit und mit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Hexahydrat bildet u. s. w., so wird die Zahl der Möglichkeiten vermindert, und thatsächlich zeigten sich nur die folgenden fünf Kombinationen möglich, wobei die Lösungen der darunter angegebenen Zusammensetzung entsprechen:

- L.* KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
1000 H_2O , 46 Cl_2 , 11 SO_4 , 25 K_2 , 32 Mg .
- M.* KCl , $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
1000 H_2O , 64 Cl_2 , 16 SO_4 , 9 K_2 , 71 Mg .
- N.* KCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
1000 H_2O , 70 Cl_2 , 15 SO_4 , 8 K_2 , 77 Mg .
- O.* KCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgKCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
1000 H_2O , 100 Cl_2 , 12 SO_4 , 2 K_2 , 110 Mg .
- P.* $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgKCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
1000 H_2O , 101 Cl_2 , 12 SO_4 , 2 K_2 , 111 Mg .

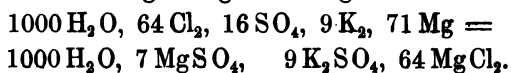
Es handelt sich jetzt darum, sämtliche Versuchsergebnisse graphisch darzustellen. Geeignet erscheint dazu die Wahl von vier Achsen, die sich schneiden, wie die Kanten eines regelmäßigen Oktaeders in den Eckpunkten. Die Fig. 41 stellt die-

selben dar. Auf diesen vier Achsen ist der Gehalt an resp. K_2SO_4 , $MgSO_4$, $MgCl_2$ und KCl derart aufzutragen, daß die Einheit sich auf entsprechende Mengen, also beim Chlorkalium auf K_2Cl_2 bezieht. Die obigen Versuchsergebnisse lassen sich so ohne jede Voraussetzung über die Konstitution der Lösung lediglich durch

Fig. 42.

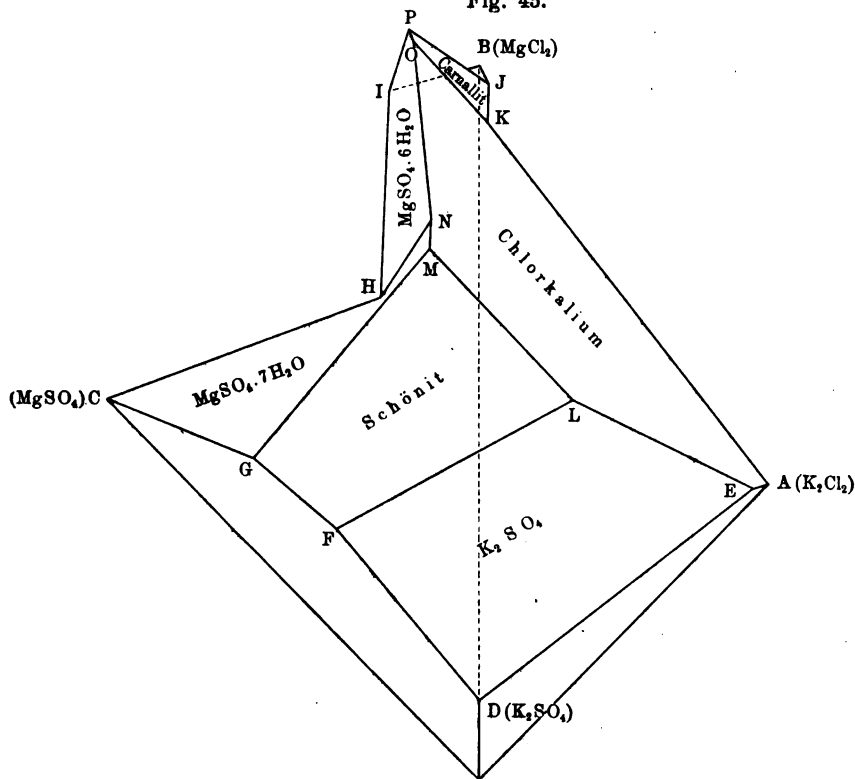


den ermittelten Gehalt an dreien der genannten Salze darstellen. So wird z. B. die oben als *M* erwähnte an Chlorkalium, Schönit und Magnesiumsulfat gesättigte Lösung bezeichnet durch:



Die respektiven Mengen von MgSO_4 , K_2SO_4 und MgCl_2 werden dann resp. auf OC , OB und OD aufgetragen; erstere beide als Oc und Ob ergeben den Punkt a und von dort aus wird parallel OD als aM die MgCl_2 -Menge aufgetragen, wodurch M die Darstellung der betreffenden Zusammensetzung wird.

Fig. 43.



Selbstverständlich genügt diese Darstellungsweise der Anforderung, daßs, falls die Zusammensetzung in anderer Weise ausgedrückt wird, z. B. statt $1000 \text{ H}_2\text{O}$, 7 MgSO_4 , $9 \text{ K}_2\text{SO}_4$, 64 MgCl_2 , durch das entsprechende $1000 \text{ H}_2\text{O}$, $9 \text{ K}_2\text{Cl}_2$, 16 MgSO_4 , 55 MgCl_2 , der Punkt M wieder in vollkommen derselben Lage gefunden wird.

Tragen wir in dieser Weise sämtliche Versuchsergebnisse ein, so erhalten wir jedes Resultat durch einen Punkt dargestellt. Die Gesamtheit dieser Punkte ist durch eine hori-

zonale und vertikale Projektion in den Fig. 42 und 43 gegeben, und zwar sind die betreffenden Löslichkeiten folgendermaßen versinnbildlicht:

1. Die einfachen Salze in den vier Achsen, also in den Oktaederkanten, resp. Punkt *A* bis *D*.

2. Die beim Zusammenbringen gleichjoniger Salze erhaltenen Daten liegen in den durch zwei entsprechende Achsen gehenden Ebenen, also in den Oktaederflächen, resp. Punkt *E* bis *K*.

3. Die an drei Salzen gesättigten Lösungen liegen schliesslich irgendwo im Oktaederkörper, resp. *L* bis *P*.

Die bildliche Darstellung ergänzt sich jetzt durch eine Reihe von verbindenden Linien, welche die Löslichkeit an je zwei Salzen darstellen, bei wachsendem Gehalt an einem dritten. So stellt z. B. Punkt *E* die Sättigung an KCl und K_2SO_4 vor, während *L* dieselbe bei Mitvorhandensein von Schönit als Bodenkörper ausdrückt. Somit sind *E* und *L* durch eine Linie zu verbinden, welche die Sättigung an KCl und K_2SO_4 unter wachsendem Magnesiumgehalt darstellt, bis derselbe in *L* zur Ausscheidung von Schönit führt.

Das so zu entwickelnde Liniensystem teilt nun das Ganze in Felder, die Sättigung an einem bestimmten Salze entsprechen:

Sättigung an K_2SO_4 : *DELF*.

" " Schönit: *GFLM*.

" " $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: *GCHNM*.

" " $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: *HNOPI*.

" " $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: *BIPJ*.

" " $\text{MgKCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: *JPOK*.

" " KCl : *AELMNOK*.

Die verbindenden Linien entsprechen dann der Sättigung an den beiden Salzen, auf welche die in diesen Linien zusammenstoßenden Felder sich beziehen, während die Punkte ebenfalls Sättigung an den zu den drei betreffenden Feldern gehörigen Salzen darstellen.

Der Raum zwischen Oktaederflächen und dem beschriebenen Gebilde entspricht dann den ungesättigten Lösungen; derjenige außerhalb dieses Gebildes den übersättigten Lösungen.

§. 2. Das chemische Gleichgewicht vom molekular-mechanischen Standpunkte.

In der vorhergehenden Abteilung, welche S. 5 durch die Bezeichnung „das chemische Gleichgewicht in seiner äusseren Erscheinung“ charakterisiert wurde, handelte es sich vom chemischen Standpunkte um die Bestimmung von Mengenverhältnissen, und vom physikalischen Standpunkte um diejenige von Temperatur und Druck, allenfalls auch vom Volumen.

Jetzt gilt es, speziell in chemischer Hinsicht, einen Schritt weiter zu gehen und sich die Frage vorzulegen, ob dadurch die Einsicht in die Gesetze, welche das Gleichgewicht beherrschen gefördert wird.

Handelt es sich um einfache Körper, so kommt das Weitergehen auf die Bestimmung von Molekulargröße, Konstitution und Konfiguration hinaus, was also in den zweiten Teil „die chemische Statik“ hineingehört. Hier richtet sich das Hauptinteresse auf die eingehende Kenntnis der homogenen Mischungen, Gasmischungen und Lösungen, welche mitunter allein bei Gleichgewichtserscheinungen eine Rolle spielen können.

Von rein thermodynamischem Standpunkte könnte man geneigt sein, sich mit der empirischen Zusammensetzung einer derartigen homogenen Mischung zu begnügen, da bei gegebenen Umständen, z. B. von Temperatur und Druck, im Gleichgewichtszustande nur eine einzige bestimmte Stoffanordnung herrscht, welche durch die quantitative Zusammensetzung bedingt ist. Wie jedoch aus dem Nachfolgenden hervorgehen wird, lassen sich, fußend auf molekularen und atomistischen Vorstellungen, Gesetzmäßigkeiten entwickeln, die durch die Erfahrung bestätigt werden und dennoch auf rein thermodynamischem Wege bis dahin nicht zu erhalten sind. Andererseits hat man es öfters mit Zuständen von scheinbarem Gleichgewicht zu thun, die sich thatsächlich so lange erhalten, daß sie bei der Frage nach dem schließlich eintretenden Endzustande in erster Linie zu berücksichtigen sind. Eben dadurch können auch homogene Mischungen von gleicher

Zusammensetzung eine anscheinend konstante und dennoch verschiedene Zusammensetzung haben. Man denke z. B. an zwei gleich starke Lösungen von Links- und Rechtsweinsäure. Dieselben erhalten sich thatsächlich längere Zeit, als handelte es sich um eine Gleichgewichtslage; Gleichgewichtsbestimmungen, Feststellung z. B. der Avidität, lassen sich mit ihnen ausführen, obwohl schliesslich die eigentliche Gleichgewichtslage wohl bei der inaktiven Mischung zu finden ist, in welche denn auch, mit Beschleunigung bei Erhitzung, die Weinsäure sich verwandelt.

Da das Hauptinteresse also durch die in homogenen Mischungen auftretenden Gleichgewichtsverhältnisse in Anspruch genommen wird, ist auch das sogenannte homogene Gleichgewicht in erster Linie zu berücksichtigen. Das dort Gewonnene wird dann aber auf die heterogenen Gleichgewichte anzuwenden sein, während drittens die allgemeinen Schlussfolgerungen und der Anschluss an früher erörterte Gesetzmässigkeiten zu behandeln sind. Die Einteilung ist dem entsprechend folgende:

A. Das homogene Gleichgewicht.

B. Das heterogene Gleichgewicht.

C. Allgemeine Schlussfolgerungen. Anschluss an die früheren Gesetzmässigkeiten und Erweiterung derselben.

A. Das homogene Gleichgewicht.

1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.

a. Gleichgewicht in Gasen, theoretisch erörtert. Die Gesetzmässigkeiten, welche für die Gleichgewichtserscheinungen bei Gasgemischen zu erwarten sind, lassen sich theoretisch nur für den Idealfall äusserster Verdünnung entwickeln.

Die so erhaltene Beziehung wurde im wesentlichen schon durch Guldberg und Waage¹⁾ formuliert. Bei der betreffenden Darlegung wurde die sogenannte aktive Masse, d. h. die Menge eines Körpers in der Volumeneinheit, als maßgebend für den Einfluss auf den Gleichgewichtszustand betrachtet, und, galt es z. B. das Esterifikationsgleichgewicht:

¹⁾ Études sur les affinités chimiques. Christiania 1867.

Alkohol + Säure \rightleftharpoons Ester + Wasser,
so wurde die Wirkung der ersten beiden Körper durch

$$k_1 M_a M_s$$

dargestellt, wo M_a und M_s die resp. aktiven Massen von Alkohol und Säure, k_1 eine Affinitätskonstante bedeuten. Die von Ester und Wasser ausgehende Gegenwirkung war entsprechend:

$$k_2 M_e M_w$$

und die Gleichgewichtsbedingung wird:

$$k_1 M_a M_s = k_2 M_e M_w.$$

Wir finden in der neueren Entwicklung der betreffenden Gesetze diese aktive Masse als Konzentration wieder; nur ist die Herleitung der obigen Grundgleichung eine andere und erlaubt dabei nur deren Anwendung für den Fall äußerster Verdünnung.

Diese Herleitung läßt sich auf zwei verschiedenen Wegen geben, und zwar auf kinetischem und thermodynamischem.

Bei der Ableitung aus kinetischen Anschauungen ¹⁾ wird das Gleichgewicht als Folge von zwei mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehenden entgegengesetzten Reaktionen aufgefaßt. Die betreffende Geschwindigkeit, resp. der auf die Volumeneinheit ($M_r s$) bezogene Umwandlungsbetrag ist der in dieser Volumeneinheit vorhandenen Menge (z. B. in Kilogrammolekülen ausgedrückt), d. h. der Konzentration des sich umwandelnden Körpers proportional, falls dessen Moleküle sich an und für sich umwandeln (unimolekulare Umwandlung). Sind jedoch gegenseitige Wirkungen zur Vollziehung der Reaktion notwendig, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit unter gegebenen Umständen (von Temperatur u. s. w.) der Zahl von Zusammenstößen der zur Umwandlung notwendigen Moleküle proportional. Diese Zahl ist bei genügender Verdünnung den beiden betreffenden Konzentrationen proportional, und so ist im obigen Falle die Esterbildungsgeschwindigkeit $\frac{d C_e}{dt}$ durch die folgende Gleichung bedingt:

$$\frac{d C_e}{dt} = k_1 C_a C_s,$$

¹⁾ van't Hoff, Berl. Ber. 1877, S. 669.

wo k_1 jetzt eine Geschwindigkeitskonstante ist, welche angibt, wie viel Ester sich in der Volumeneinheit bei Konzentrationen eins in der Zeiteinheit bildet. Ebenso haben wir für die Geschwindigkeit der Esterumwandlung:

$$-\frac{dC_e}{dt} = k_2 C_e C_w$$

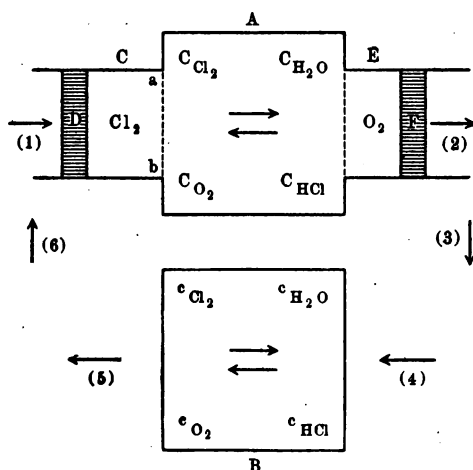
und somit als Gleichgewichtsbedingung:

$$k_1 C_a C_s = k_2 C_e C_w$$

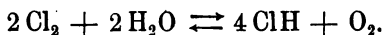
Auf thermodynamischer Grundlage entwickelt sich ein analoger Ausdruck, den wir z. B. durch folgenden Kreisprozeß erhalten können.

Wir denken uns das Gleichgewicht, welches sich bei hoher Temperatur zwischen Chlor und Wasserdampf einerseits, Salz-

Fig. 44.



säure und Sauerstoff anderseits einstellt, falls z. B. die erstgenannte Mischung genügend lange im abgeschlossenen Raume erhitzt wird¹⁾. Das entsprechende Gleichgewichtssymbol ist:



In zwei Räumen A und B (Fig. 44) seien bei gleicher Temperatur die obigen Gasmischungen vorhanden, in beiden hat

¹⁾ Hautefeuille, Compt. rend. 109, 641; Le Chatelier, l. c. 664.

sich das Gleichgewicht eingestellt, aber die Mengen- oder Volumenverhältnisse sind verschieden, und so sind es auch die Konzentrationen; wir bezeichnen dieselben durch:

$$C_{Cl_2}, C_{H_2O}, C_{O_2}, C_{HCl} \text{ in } A$$

$$c_{Cl_2}, c_{H_2O}, c_{O_2}, c_{HCl} \text{ in } B.$$

Der reversibele Kreisprozess, der jetzt durchzuführen ist, besteht in der Verwandlung und Rückverwandlung der im Gleichgewichtssymbol funktionierenden Mengen, also $2 Cl_2$ und $2 H_2O$ in Kilogrammolekülen. Derselbe ließe sich verwirklichen durch den Cylinder C und den Kolben D , der, vermittelt einer nur für Chlor durchlässigen Wand ab , das Gas in A einführt; ebenso tritt Wasserdampf ein, während gleichzeitig und in entsprechender Weise etwa durch den Cylinder und den Kolben E und F Sauerstoff resp. Salzsäure austreten. Haben dabei die betreffenden Gase die in A vorhandenen Konzentrationen, so ändert sich in A nichts, während die Umwandlung von Chlor und Wasser in Sauerstoff und Salzsäure sich vollzieht. Hernach läßt man die erhaltenen Gase, Sauerstoff und Salzsäure, sich ausdehnen oder zusammenziehen, reversibel und bei konstanter Temperatur bis sie die in B herrschenden Konzentrationen erreicht haben; die Rückverwandlung in Chlor und Wasser wird wie oben durchgeführt und den erhaltenen Produkten deren in A obwaltende Konzentrationen mitgeteilt.

Im so durchgeführten reversibelen Kreisprozess darf, weil keine Temperaturänderung stattfand, keine Wärme in Arbeit oder umgekehrt verwandelt sein; die Summe der partiellen Arbeitsleistungen ist also 0. Wir stellen das in folgender Weise dar:

$$(1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6) = 0,$$

wo (1) die Arbeit, angewandt um Chlor und Wasserdampf einzuführen; diese Arbeit bekommt man aber bei der Zurückgewinnung dieser Gase wieder, entsprechend der Konstanz von PV bei derselben Temperatur und Menge, also:

$$(1) + (5) = 0,$$

ebenso ist

$$(2) + (4) = 0$$

und so bleibt übrig:

$$(3) + (6) = 0,$$

also die Summe der Arbeitsleistungen bei der Konzentrationsänderung ist 0. Diese Arbeit entspricht für ein Gas in Kalorien:

$$A \int_V^v P dV,$$

und für das Kilogrammolekül:

$$APV = 2T,$$

also:

$$2T \int_V^v \frac{dV}{V} = 2Tl \frac{v}{V}$$

und da das Volumen der Konzentration umgekehrt proportional ist:

$$2Tl \frac{v}{V} = 2Tl \frac{c}{C}.$$

Also ist:

$$(6) = 2Tl \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} + 4 \cdot 2Tl \frac{C_{HCl}}{c_{HCl}}$$

und

$$(3) = 2 \cdot 2Tl \frac{c_{Cl_2}}{C_{Cl_2}} + 2 \cdot 2Tl \frac{c_{H_2O}}{C_{H_2O}},$$

somit, nach Division durch $2T$:

$$l \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} + 4l \frac{C_{HCl}}{c_{HCl}} + 2l \frac{c_{Cl_2}}{C_{Cl_2}} + 2l \frac{c_{H_2O}}{C_{H_2O}} = 0$$

und bringt man die im selben Raume vorhandenen Konzentrationen, C einerseits, c anderseits, zusammen:

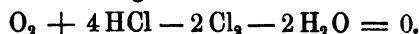
$$\begin{aligned} & l C_{O_2} + 4l C_{HCl} - 2l C_{Cl_2} - 2l C_{H_2O} \\ & = l c_{O_2} + 4l c_{HCl} - 2l c_{Cl_2} - 2l c_{H_2O}, \end{aligned}$$

woraus erhellt, daß diejenige Funktion der Konzentrationen konstant ist, welche den Logarithmus einer jeden Konzentration multipliziert mit der Zahl der sich am Gleichgewicht beteiligenden Moleküle enthält und in der die auf das erste System (Cl_2 und H_2O) bezüglichen Werte mit negativem Zeichen auftreten. Ganz allgemein läßt sich dies durch

$$\sum n l C = \text{Konst.}$$

darstellen, wo n die betreffenden Molekülzahlen, C die Konzentrationen, unter Berücksichtigung, daß die auf das erste System

bezüglichen Glieder negativ auftreten, entsprechend der folgenden Form für die Umwandlung:



Für das obige Beispiel des Esterifikationsgleichgewichtes entsteht, da alle Molekühlzahlen gleich eins sind:

$$l C_e + l C_w - l C_a - l C_s = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{C_e C_w}{C_a C_s} = \text{Konst.},$$

was der früher aufgestellten Bedingung entspricht.

b. Gleichgewicht in Gasen. Anwendung. Bei der Anwendung kommt es nun auf die Methoden an, durch welche in einer im Zustande chemischen Gleichgewichtes befindlichen Gas-mischung, allgemeiner, einer homogenen Mischung, die verschiedenen vorhandenen Körper deren Mengen nach, bestimmt werden können. Dafür stehen zwei Wege offen.

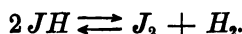
Einerseits, und das ist der direkte Weg, schreitet man zur quantitativen Ermittlung eines oder mehrerer Bestandteile nach irgend einem physikalischen oder chemischen Trennungs-verfahren. Dieser Weg empfiehlt, als direkter, sich in erster Linie; nur liegt die Gefahr vor, daß eine derartige Trennung den eben zu untersuchenden Gleichgewichtszustand ändert und also nicht die gesuchte Sachlage zeigt. Ist diese Möglichkeit nicht auszuschließen, so führt der zweite Weg zum Ziele, wobei das Versuchsobjekt völlig ungeändert in Untersuchung kommt, dabei dann aber auch nur in indirekter Weise seine Zusammensetzung zeigt.

α) Die direkte Analyse. Gleichgewicht im Jodwasserstoffgas. Die direkte Analyse läßt sich dort durchführen, wo es sich um Gleichgewichte handelt, die den Abschlufs sehr langsam vor sich gehender Reaktionen bilden. Die Verschiebung, welche das analytische Eingreifen herbeiführt, kann dann offenbar nur eine geringe sein. Mit Vorteil läßt sich dabei die bekannte Eigenschaft der Reaktionsgeschwindigkeit benutzen, daß dieselbe durch Temperaturabnahme stark herabgedrückt wird, auf etwa die Hälfte bis ein Drittel für je 10°. Durch schnelle

Abkühlung der im Gleichgewicht befindlichen Mischung treten also Verhältnisse ein, bei denen die Analyse zuverlässige Resultate giebt und es ist nur die Möglichkeit einer Gleichgewichtsverschiebung durch Änderung der Temperatur zu berücksichtigen.

Die betreffende Untersuchung ist beim Jodwasserstoff¹⁾ derart durchgeführt, daß einerseits mit dem Gase gefüllte Kugeln, anderseits gewogene Jod- mit gemessenen Wasserstoffmengen in gleicher Weise erhitzt wurden. Der Endzustand zeigte sich bei gleichen Mengen- und Volumenverhältnissen als derselbe.

Führen wir jetzt die quantitative Prüfung der zu erwartenden Gleichgewichtsbedingung durch, so ist letztere zunächst im Anschluß an das Symbol zu entwickeln:



Die Grundgleichung:

$$\sum n l C = \text{Konst.},$$

wo die auf das erste System sich beziehenden Glieder negativ zu nehmen sind, wird für den vorliegenden Fall:

$$l. C_{J_2} + l. C_{H_2} - 2l. C_{JH} = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{C_{J_2} C_{H_2}}{C_{JH}^2} = K,$$

wo K gewöhnlich als Gleichgewichtskonstante bezeichnet wird.

Eine einfache Schlußfolgerung sei zunächst erörtert: der Gleichgewichtszustand ist unabhängig vom Volumen, also auch vom Druck. Es seien p , q und s die totalen im Gleichgewicht befindlichen Mengen von Jod, Wasserstoff und deren Verbindung; ist V das Volumen, so erhält man:

$$C_{J_2} = \frac{p}{V}, \quad C_{H_2} = \frac{q}{V}, \quad C_{JH} = \frac{s}{V},$$

also

$$\frac{p q}{s^2} = K,$$

wonach somit die Verhältnisse unabhängig vom Volumen festgestellt sind.

¹⁾ Lemoine, Ann. d. chim. et de Phys. [5] 12, 145; Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 1.

Statt mit der Konzentration, kann man also auch mit den betreffenden Mengen, am besten in molekularer Einheit ausgedrückt, rechnen, und die GröÙe dieser molekularen Einheit hat auf den Wert der Konstante K keinen Einfluß.

Sei also die anfangs vorhandene Wasserstoffmenge in Molekülen $= 1$, die Jodmenge in Molekülen $= a$. Aus denselben werden 2γ Jodwasserstoffmoleküle gebildet, also bleiben resp. $1 - \gamma$ und $a - \gamma$ Wasserstoff und Jod zurück. Gleichgewichtsbedingung ist dann:

$$\frac{(1-\gamma)(a-\gamma)}{4\gamma^2} = K,$$

woraus

$$2\gamma = \frac{1 + a - \sqrt{(1+a)^2 - 4as}}{s} \quad (s = 1 - 4K).$$

In der nachstehenden Tabelle sind die aus dieser Gleichung berechneten Werte 2γ mit den gefundenen Jodwasserstoffmengen zusammengestellt; sie beziehen sich auf 440°. Die Wasserstoffmenge ist durch das Gasvolumen bei 0° und 760 mm in Kubikcentimetern angegeben und die Jodmenge entsprechend ausgedrückt, damit alles auf molekulare Mengen bezogen sei. Jodwasserstoff kommt dann ebenfalls in Kubikcentimetern bei 0° und 760 mm zum Ausdruck:

H_2	J_2	$\frac{J_2}{H_2} = a$	JH gefunden	2γ
20,57	5,22	0,254	10,22	10,19
20,6	14,45	0,702	25,72	25,54
20,53	25,42	1,238	34,72	34,96
20,55	31,89	1,552	36,98	37,13
20,41	52,8	2,538	38,68	39,01
20,28	67,24	3,316	39,52	39,25
19,99	100,98	5,048	39,62	39,22

Der Wert von K ist als Mittelwert aus den Versuchsergebnissen auf 0,02 veranschlagt, also $s = 1 - 4K = 0,92$, somit:

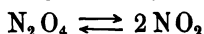
$$2\gamma = \frac{1 + a - \sqrt{a^2 - 3,68a + 1}}{0,92}.$$

β) Die indirekte Analyse. Untersuchung durch Molekulargewichtsbestimmung. Stickstoffsuperoxyd. Bei Be-

handlung der indirekten Bestimmungsmethoden, hier und später wollen wir die Fälle möglichst derart wählen, daß die Hauptmethoden zur Geltung kommen. Schön jetzt sei darauf hingewiesen, daß es sich bei den indirekten Methoden um physikalische und chemische handelt. Unter letzteren erscheinen die, welche man katalytische Bestimmungsverfahren nennen könnte, dazu überaus geeignet: die Menge eines im Gleichgewicht befindlichen Körpers wird dabei durch eine von ihm ausgehende sogenannte katalytische Wirkung bestimmt, d. i. also eine Wirkung, bei der der betreffende Körper sich der Menge nach nicht ändert; es scheint hierbei keine gleichzeitige Gleichgewichtsverschiebung einzutreten¹⁾. Die physikalischen Bestimmungsmethoden sind äußerst verschieden; eine erste Gruppe gründet sich auf die Molekulargewichtsbestimmung in deren verschiedenen Formen und wird am Stickstoffperoxyd erörtert werden.

Die Dichte von gasförmigem Stickstoffperoxyd²⁾ weist bekanntlich darauf hin, daß Mischungen von N_2O_4 und NO_2 in wechselnden Verhältnissen vorliegen, und kolorimetrische Versuche³⁾ haben dies qualitativ und quantitativ bestätigt.

Das betreffende Gleichgewichtssymbol:



führt bei Anwendung der Grundgleichung

$$\Sigma n l C = \text{Konst.}$$

zu

$$\frac{C_{N_2O_4}^2}{C_{NO_2}} = K.$$

Sind $1 - x$ Kilogrammoleküle N_2O_4 neben $2x$ Km NO_2 im Volumen V (Mr³⁾ vorhanden, so entspricht der obigen Bedingung folgender Ausdruck:

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{K}{4} = \text{Konst.} \dots \dots \dots (1)$$

Also ist hier das Volumen von Einfluß auf den Gleichgewichtszustand.

Ist nun, wie es durch Natansons Versuche der Fall ist,

¹⁾ Shields Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 185. — ²⁾ Natanson, Wied. Ann. 24, 465; 27, 613. — ³⁾ Salet, Compt. rend. 67, 488.

die auf Luft bezogene Dichte D , die Temperatur und der Druck bekannt, so wird, indem 3,179 die auf Luft bezogene Dichte von N_2O_4 ist.

$$\frac{3,179}{1+x} = D.$$

Es ist nämlich, falls man z. B. von der molekularen Menge N_2O_4 ausgeht, durch Umwandlung von xN_2O_4 in $2xNO_2$ die molekulare Menge und also das Volumen von 1 auf $1+x$ gestiegen und dem entsprechend die Dichte auf den $\frac{1}{1+x}$ ten Teil gebracht.

Anderseits läßt sich das Volumen V , in dem ein Kilogramm-molekül vorhanden, aus x berechnen, da:

$$APV = 2T$$

für die molekulare Menge, also für $1+x$ Moleküle:

$$APV = 2(1+x)T$$

und dies in die obige Gleichung (1) eingeführt, entsteht:

$$\frac{AP\left(\frac{3,179}{D} - 1\right)^2}{2T\frac{3,179}{D}\left(2 - \frac{3,179}{D}\right)} = \text{Konst.}$$

also ist, bei gegebener Temperatur:

$$\frac{P(3,179 - D)^2}{2D - 3,179} = \text{Konst.}$$

Zur Prüfung ist in der nachstehenden Tabelle aus P und D der Logarithmus dieser Konstante berechnet:

Temp.	D	P	\log Konstante
21,7	2,144	59,7	1,76
21,3	2,348	117,6	1,78
21,7	2,486	230,6	1,79
21,3	2,589	327,1	1,76
21,3	2,599	367,1	1,79
21,6	2,674	492,1	1,75
21,8	2,709	617,6	1,76

c. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichteletkrolyten, theoretisch erörtert. Die Gesetzmäßigkeiten, welche das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen von Nichteletkrolyten beherrschen, gestalten sich in ganz derselben Form wie bei Gasen:

$$\Sigma n l C = \text{Konst.}$$

und lassen sich auch in entsprechender Weise herleiten unter Anwendung von für das Lösungsmittel durchlässigen Membranen.

Ein etwas anderer Weg läßt sich verfolgen, falls berücksichtigt wird, daß wohl jede Substanz auch bei gewöhnlicher Temperatur der Verdampfung fähig ist und also auch in Lösung eine gewisse Tension zeigt. Denkt man sich dann über der Lösung, in der sich das betreffende Gleichgewicht abspielt, einen abgeschlossenen Raum, in dem die aus der Lösung ausgetretenen, gasförmigen Körper ebenfalls im Gleichgewicht befindlich sind, so hat man für die Gaskonzentrationen die Beziehung:

$$\Sigma n l C = \text{Konst.}$$

Nun ist aber für eine verdünnte Lösung von Nichtelektrolyten jede Konzentration c an die seines darüber befindlichen Dampfes C durch Henrys Gesetz gebunden, indem:

$$C = \alpha c,$$

wo α eine aus den Absorptionsverhältnissen hervorgehende Zahl bezeichnet. Somit:

$$\Sigma n l \alpha c = \text{Konst.}$$

Dann ist aber

$$\Sigma n l c = \text{Konstante} - \Sigma n l \alpha,$$

also

$$\Sigma n l c = \text{Konst.}$$

Es wird also ganz dieselbe Beziehung wie bei den Gasen erhalten und die Gleichgewichtskonstante in irgend einem Lösungsmittel liefse sich sogar aus derjenigen für das Gasgemisch mit Hülfe der Absorptionskoeffizienten berechnen.

d. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichtelektrolyten. Anwendungen.

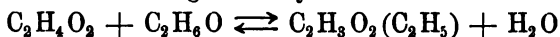
a) Die direkte Analyse. Das Esterifikationsgleichgewicht. Wiewohl die Bedingungen für das Zutreffen der zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten bei der zu behandelnden Untersuchung¹⁾ nicht ganz erfüllt waren, da die Verdünnung der betreffenden Systeme ungenügend war und sogar mit sehr kon-

¹⁾ Berthelot und Péan de St. Gilles, Ann. d. Chim. et d. Phys. 65, 66, 68.

zentrierten Mischungen von Alkohol und Säure gearbeitet wurde, so ist doch die Übereinstimmung mit den theoretischen Schlüssen eine genügende und somit bietet das umfassende Versuchsmaterial die Möglichkeit einer ausgedehnten Prüfung. Diese gestaltete sich wie folgt¹⁾. Aus der Grundgleichung

$$\Sigma n l C = \text{Konst.}$$

ergibt sich beim Gleichgewichtssymbol:



$$\frac{C_e C_w}{C_s C_a} = K,$$

wo C_e , C_w , C_s und C_a die Konzentrationen von resp. Ester, Wasser, Säure und Alkohol im Endzustande vorstellen.

Geht man von der molekularen Menge Säure im Volumen V aus, und sind in diesem Volumen anfangs k Moleküle Alkohol und auch noch q Wassermoleküle vorhanden, so sind, falls im Endzustande u Moleküle Ester gebildet sind, vorhanden:

$$C_e = \frac{u}{V} \quad C_w = \frac{q+u}{V} \quad C_s = \frac{1-u}{V} \quad C_a = \frac{k-u}{V},$$

also

$$\frac{u(q+u)}{(1-u)(k-u)} = K,$$

wie beim Jodwasserstoff fällt also das Volumen aus der Schlussbedingung fort.

Wird jetzt K durch die Thatsache ermittelt, daß von äquivalenten Mengen von Alkohol und Säure bei der Temperatur, bei der sämtliche Bestimmungen ausgeführt wurden, sich gerade $\frac{2}{3}$ in Ester verwandeln, so ist:

für $q = 0$ und $k = 1$, $u = \frac{2}{3}$ also $K = 4$

und die Gleichung wird:

$$u(q+u) = 4(1-u)(k-u),$$

woraus u für sämtliche Fälle sich ergibt zu:

$$u = \frac{1}{6} \{ k + 1 \} + q - \sqrt{16(k^2 - k + 1) + 8q(k + 1) + q^2}$$

Von den Versuchen seien z. B. diejenigen angeführt, bei denen zu einer bestimmten Säuremenge ohne Wasser eine allmählich steigende Alkoholmenge gegeben wurde. Es ist dann:

¹⁾ van't Hoff, Berl. Ber. 1877, S. 669.

$$q = 0 \quad \text{und} \quad u = \frac{2}{3}(k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1});$$

folgende gefundene Resultate seien mit den berechneten zusammen-
gestellt:

k	u (gef.)	u (ber.)	k	u (gef.)	u (ber.)
0,05	0,05	0,049	0,67	0,519	0,528
0,08	0,078	0,078	1	0,665	0,667
0,18	0,171	0,171	1,5	0,819	0,785
0,28	0,226	0,232	2	0,858	0,845
0,33	0,293	0,311	2,24	0,876	0,864
0,5	0,414	0,423	8	0,966	0,945

Zweitens sei eine Reihe mitgeteilt, wo der Mischung von Alkohol und Säure in äquivalenter Menge von vornherein Wasser in allmählich steigendem Betrage zugesetzt wurde. Es ist dann:

$$k = 1 \quad \text{und} \quad u = \frac{1}{6}\{8 + q - \sqrt{16(1 + q) + q^2}\}$$

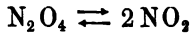
q	u (gef.)	u (ber.)	q	u (gef.)	u (ber.)
0	0,665	0,667	2	0,458	0,465
0,5	0,614	0,596	4	0,341	0,368
1	0,547	0,542	6,5	0,284	0,288
1,5	0,486	0,5	11,5	0,198	0,212

β) Die indirekte Analyse. Kolorimetrische Untersuchung des in Chloroform gelösten Stickstoffperoxyds. Wie die Untersuchungen von Salet (S. 106) für gasförmiges Stickstoffperoxyd nachgewiesen haben, geht mit der durch die Temperatursteigerung veranlafsten Dichteabnahme eine Dunkelfärbung derart Hand in Hand, daß bei Annahme eines ungefärbten N_2O_4 und eines gefärbten NO_2 die kolorimetrischen Ergebnisse mit den densimetrischen stimmen. Cundall¹⁾ hat eine entsprechende kolorimetrische Untersuchung des in Chloroform gelösten Stickstoffperoxyds durchgeführt und durch die Absorptionsgröße bestimmt, wieviel von einer gegebenen Stickstoffperoxydmenge in dissociierter Form, also als NO_2 , vorhanden sind. Ostwald²⁾ zeigte dann, daß die so erhaltenen Resultate mit der Beziehung:

$$\Sigma n C = \text{Konst.}$$

stimmen, welche entsprechend dem Gleichgewichtssymbol:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, p. 1076. — ²⁾ l. c. 1892, p. 242.



folgende Form erhält (S. 106):

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = \text{Konst.}$$

wo x die als NO_2 , $1-x$ die als N_2O_4 vorhandene Menge, V das Volumen beider darstellt.

Die Resultate sind derart angegeben, daß die Totalmenge M in Volumprozenten der Lösung in Chloroform zum Ausdruck kam. Ist das spezifische Gewicht des flüssigen Stickstoffperoxyds bei der betreffenden Temperatur S , so ist also $10 SM$ kg im Kubikmeter vorhanden, entsprechend $10 SM/92$ Kilogrammolekül ($\text{N}_2\text{O}_4 = 92$). Das Volumen V , eines Kilogrammoleküls, ist demnach gegeben durch:

$$V = \frac{92}{10 SM} = \frac{9,2}{SM}$$

Das vorhandene NO_2 ist ausgedrückt als r in dem NO_2 -Betrag, das in der gleichen Menge flüssigen Stickstoffperoxyds bei 0° enthalten ist, und dieser Betrag ist durch Vergleichung mit der gasförmigen Verbindung bei bekanntem Dissoziationsgrade (30° und $755,8 \text{ mm}$) ermittelt. Es ergab sich, daß das flüssige Stickstoffperoxyd bei 0° $0,00468$ Gewichtsprozente NO_2 enthält; r ist demnach mit $0,000468$ zu multiplizieren, um x zu erhalten. Wir haben also die Beziehung:

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{(0,000468 r)^2}{(1 - 0,000468 r) \frac{9,2}{SM}} = \text{Konst.}$$

woraus

$$\frac{r^2 M}{(1 - 0,000468 r)} = \text{Konst.}$$

und für kleine Werte von r sehr annähernd:

$$r^3 M = \text{Konst.}$$

Folgende Tabelle zeigt, inwieweit die Bestimmungen diesen Anforderungen genügen:

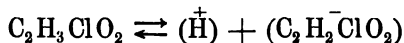
M	r	$r^2 M$	M	r	rM
9,93	3,8	143	2	7	98
6	4,4	116	1,6	8,06	104
4,8	4,5	97	1,4	8,7	106
3,6	5,7	117	0,8	11,2	100
2,5	6,5	105			

e. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Halblektrolyten, theoretisch erörtert. Falls in Lösungen elektrolitische Dissociation vorliegt und also neben den unzersetzt vorhandenen Molekülen Produkte der Spaltung in Ionen anzunehmen sind, tritt ein neuer Faktor in die Gleichgewichtserscheinung hinein, und zwar der zwischen ungespaltenen Molekülen und Ionen sich abspielende Vorgang.

Es liegt also auf der Hand, zunächst diesen Vorgang ins Auge zu fassen.

Die diesbezügliche Frage ist bei den schwachen Säuren und Basen, bei denen die elektrolitische Dissociation bei gewöhnlichen Konzentrationen eine ziemlich geringe ist und also von Halblektrolyten gesprochen werden kann, durch die Aufstellung von Ostwalds Dissociationsgesetz¹⁾ erledigt. Wird angenommen, daß nur die in der Lösung vorhandenen freien Ionen die Elektrizitätsleitung bewirken, so ist die auf eine bestimmte Menge gelöster Substanz umgerechnete Leitfähigkeit ein Maß für den in Ionen gespaltenen Teil, also ist das auch der Fall mit der auf normale Lösung umgerechneten sogenannten molekularen Leitfähigkeit (μ^2). Dieselbe steigt mit der Verdünnung, wohl durch die zunehmende Spaltung, und erreicht einen Endwert μ_∞ , der wohl der vollkommenen Spaltung entspricht, wonach μ/μ_∞ direkt den gespaltenen Bruchteil darstellt.

Legen wir nun auch hier das gewöhnliche Gleichgewichtssymbol, z. B. für die Lösung von Chloressigsäure, zu Grunde:



einerseits also die Säure, anderseits deren beide Ionen, so führt die Grundgleichung:

$$\Sigma n l C = \text{Konst.}$$

unmittelbar zu:

$$\frac{C_H C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-}}{C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2}} = K,$$

wo C_H und $C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2^-}$ die gleiche Ionenkonzentration C_i darstellen,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 278. — ²⁾ Bezogen auf Quecksilber bei 0° und multipliziert mit 10⁷.

$C_{C_2H_3CO_2}$ diejenige der ungeändert vorhandenen Säure C_s , also:

$$\frac{C_j^2}{C_s} = K$$

ist nun ein Kilogrammolekül in V Mr³ resp. ein Grammolekül in $V \dot{L}r$ vorhanden, so ist:

$$C_j = \frac{\mu}{\mu_\infty V} \quad \text{und} \quad C_s = \frac{1}{V} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty}\right),$$

demnach

$$\frac{\mu}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu) V} = K.$$

Nachstehend geben wir eine Versuchsreihe mit den betreffenden gefundenen und berechneten Daten¹⁾; sie beziehen sich auf Chloressigsäure bei 14° 1:

V	μ	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ gef.	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ ber. aus $\log K = 7,2 - 10$
20	51,6	0,166	0,163
205	132	0,423	0,43
408	170	0,547	0,543
2 060	251	0,806	0,801
4 080	274	0,881	0,88
10 100	295	0,948	0,944
20 700	300	0,963	0,971
∞	311	1	1

Es sei bemerkt, daß bisher kein einziger gewöhnlicher nicht elektrolytischer Dissociationsvorgang in so weitem Umfang und so scharf sich mit dem Rechenresultat in Übereinstimmung gezeigt hat.

Der so gefundene Dissociationsbetrag scheint mit dem durch Molekulargewichts- resp. Gefrierpunktsbestimmung ermittelten identisch zu sein. Durch die elektrolytische Dissociation muß die Gefrierpunktserniedrigung, also auch die sogenannte molekulare Erniedrigung, welche rechnerisch für das Molekulargewicht in 100 Theilen Lösung erhalten wird, steigen, im Verhältniß von:

$$1 \text{ auf } 1 - \frac{\mu}{\mu_\infty} + 2 \frac{\mu}{\mu_\infty} = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

¹⁾ van't Hoff und Reicher, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 781.

van't Hoff, Vorlesungen. I. Chemische Dynamik.

Diese für den Spaltungszustand charakteristische Gröfse $1 + \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ wird gewöhnlich durch den Buchstaben i dargestellt und deren Betrag ergibt sich unmittelbar als Quotient von gefundener Molekularerniedrigung t_M und dem Normalwerth 18,7. Also:

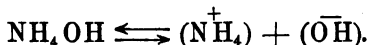
$$1 + \frac{\mu}{\mu_{\infty}} = i = \frac{t_M}{18,7}.$$

Bei Prüfung dieser Beziehung u. A. von Wildermann¹⁾ fand sich für Dichloressigsäure z. B., dafs der aus der Gefriererniedrigung ermittelte i -Wert den Betrag des Quotienten μ/μ_{∞} , also des dissociirten Theiles nach Erwarten, um 1 übersteigt:

Normalität	$i = \frac{t_M}{18,7}$	$\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$	$i - \frac{\mu}{\mu_{\infty}} = 1$
0,002599	1,966	0,956	1,01
0,005177	1,911	0,913	0,998
0,01033	1,852	0,843	1,009
0,015447	1,763	0,806	0,957
0,02048	1,717	0,731	0,986
0,02778	1,69	0,703	0,987

Mittel 0,991

Wir fügen hinzu, dafs das betreffende Dissociationsgesetz nicht nur für schwache Säuren, sondern, nach Bredig²⁾, auch für schwache Basen (Ammoniak und dessen Derivate) gilt, in deren Lösung man also eine für Ammoniak z. B. durch folgendes Symbol ausgedrückte Gleichgewichtserscheinung anzunehmen hat:



f. Gleichgewichtsverhältnisse bei Halbelektrolyten. Anwendungen. Indirekte Analyse durch Leitfähigkeitsbestimmung. Nach Erledigung der Gleichgewichtsverhältnisse bei Halbelektrolyten, zwischen dem ungespaltenen Teil und den Ionen, lassen sich auch sämtliche Gleichgewichtserscheinungen rechnerisch verfolgen, welche beim Zusammentreffen mehrerer derartiger Halbelektrolyten in Lösung auftreten, falls nur bei diesem Zusammentreffen keine dem Ostwaldschen Dissociationsgesetze nicht gehorchenden neuen Körper auftreten. Von den zwei Mög-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 242. — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 289.

lichkeiten, erstens das Halbelektrolyten mit einem gemeinsamen Ion, z. B. nur schwache Säuren mit dem gemeinsamen H-Ion, und zweitens, das neben Säuren mit dem H-Ion auch Basen mit dem HO-Ion auftreten, muß also letztere vorläufig unberücksichtigt bleiben, da in diesem Falle Bildung von Salzen auftritt, deren Dissociationsverhältnisse noch nicht aufgeklärt sind.

Zunächst wenden wir uns also zu dem, was stattfindet, falls in verdünnter Lösung zwei schwache Säuren, z. B. Essig- und Cyanessigsäure¹⁾, zusammengebracht werden.

Während für diesen Fall, ohne Rücksicht auf die Theorie der elektrolytischen Dissociation zu nehmen, sich wohl kaum etwas Bestimmtes voraussagen läßt, sieht die betreffende Theorie eine gegenseitige Einwirkung beider Säuren voraus, was sich dadurch bestätigt, das die Lösung in ihren Eigenschaften, Leitfähigkeit, invertierenden Wirkung auf Rohrzucker u. s. w. durchaus nicht dem Mittel zweier die betreffende Säuren allein enthaltenden Lösungen entspricht. Fügt man dieser einen Säurelösung irgend eine zweite Säure bei, so veranlaßt die dadurch vermehrte Menge von H-Ionen eine Gleichgewichtsverschiebung, die sich auch rechnerisch verfolgen läßt.

Die betreffenden Gleichgewichtsbedingungen lassen sich bei Berücksichtigung der in der Lösung vorhandenen Körper einfach mit Hilfe der betreffenden Konzentrationen ausdrücken:

$$\begin{array}{ccc} \text{Erste Säure} & \text{Zweite Säure} & \text{Ionen} \\ C_{Z_1H} & C_{Z_2H} & C_{Z_1} \quad C_{Z_2} \quad C_H \end{array}$$

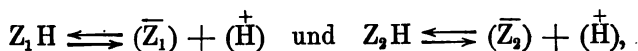
also fünf Unbekannte, welche durch die notwendige Gleichheit von negativer und positiver Ionensumme zu vier werden, indem

$$C_H = C_{Z_1} + C_{Z_2}$$

Die bekannten resp. Totalmengen der beiden Säuren in der Volumeneinheit Z_1 und Z_2 geben zwei weitere Gleichungen:

$$C_{Z_1H} + C_{Z_1} = Z_1 \quad \text{und} \quad C_{Z_2H} + C_{Z_2} = Z_2,$$

und die beiden Gleichgewichte:



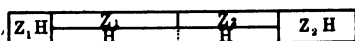
bringen die noch fehlenden Gleichungen:

¹⁾ Wakemann, l. c. 15, 159.

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = K_1, \quad \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = K_2.$$

Zur bildlichen Darstellung der Sache mag vielleicht die kleine Figur 45 geeignet sein; sie drückt ohne weiteres die betreffenden Konzentrationen aus, enthält die notwendige Gleichheit von

Fig. 45.



C_H und $C_{Z_1} + C_{Z_2}$ und zeigt auch, daß man die Lösung als eine solche auffassen kann, welche

die beiden Säuren in teilweise gespaltenem Zustande enthält, während der Spaltungsbetrag durch das Verhältnis $C_{Z_1} : Z_1$ für die eine Säure z. B. ausgedrückt wird. Diese Auffassung gestattet auch die Berechnung der molekularen Leitfähigkeit einer derartigen Lösung und ergibt:

$$\frac{\mu'_{\infty} C_{Z_1} + \mu''_{\infty} C_{Z_2}}{Z_1 + Z_2},$$

wo μ'_{∞} und μ''_{∞} die resp. molekularen Leitfähigkeiten der Säuren $Z_1 H$ und $Z_2 H$ bei unendlicher Verdünnung sind.

Um nun zum bestimmten Fall zu schreiten, denken wir uns z. B. eine $1/3,208$ -normal-Essig- und eine $1/240,6$ -normal-Cyanessigsäurelösung und gießen dieselben zusammen, so wird nach obigem im allgemeinen eine beiderseitige Gleichgewichtsverschiebung eintreten. Nur in einem Falle bleibt dieselbe aus und zwar nach Arrhenius¹⁾ in demjenigen, wobei vor der Mischung die beiderseitigen Wasserstoffionkonzentrationen gleich waren, mit anderen Worten bei sogenannten isohydrischen Lösungen. Dies geht auch sofort aus den Gleichgewichtsbedingungen hervor.

Vor der Mischung haben wir:

1. Volumen der Essigsäurelösung V_1 , und die Konzentrationen $C_{Z_1 H}$ und C_H , verbunden durch die Bedingung:

$$\frac{C_H^2}{C_{Z_1 H}} = K_1 = 0,000018 \dots \dots \dots (1)$$

2. Volumen der Cyanessigsäurelösung V_2 , und die Konzentrationen $C_{Z_2 H}$ und C_H , verbunden durch die Bedingung:

$$\frac{C_H^2}{C_{Z_2 H}} = K_2 = 0,0037 \dots \dots \dots (2)$$

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 284.

Nach der Mischung haben wir ohne Gleichgewichtsverschiebung:
Konzentration der Wasserstoffionen C_H

$$" \quad " \quad \text{Säureionen } Z_1 \quad C_H \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

$$" \quad " \quad \text{Säureionen } Z_2 \quad C_H \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

$$" \quad " \quad \text{Säuren resp. } C_{Z_1 H} \frac{V_1}{V_1 + V_2} \text{ und } C_{Z_2 H} \frac{V_2}{V_1 + V_2}.$$

Dadurch ist aber für beide Säuren nach der Mischung die Gleichgewichtsbedingung erfüllt, denn für die eine z. B. ist:

$$C_H \cdot C_H \frac{V_1}{V_1 + V_2} : C_{Z_1 H} \frac{V_1}{V_1 + V_2} = C_H : C_{Z_1 H} = K_1.$$

Wenden wir dies im obigen Fall an, so haben wir:

$$C_{Z_1 H} + C_H = 1/_{8,208}, \text{ woraus nach (1) } C_H = 0,00236$$

$$C_{Z_2 H} + C_H = 1/_{240,6}, \text{ woraus nach (2) } C_H = 0,00249.$$

Isohydriisch sind also die Lösungen nicht, eine Gleichgewichtsverschiebung wird eintreten und deren Folge für die Leitfähigkeit läßt sich berechnen und prüfen für den Fall, daß gleiche Volumina zusammengebracht werden. Die Gesamtsäurekonzentration ist dann resp.

$$Z_1 = C_{Z_1 H} + C_{Z_1} = 1/_{6,416} \quad Z_2 = C_{Z_2 H} + C_{Z_2} = 1/_{481,2},$$

die molekulare Leitfähigkeit der Mischung wird:

$$\frac{\mu'_{\infty} C_{Z_1} + \mu''_{\infty} C_{Z_2}}{Z_1 + Z_2},$$

wo $\mu'_{\infty} = 364$ und $\mu''_{\infty} = 362$.

Es kommt also auf die Berechnung von $C_{Z_1} = x$ und $C_{Z_2} = y$ an, vermittelt der Gleichungen:

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = 0,000018 \quad \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = 0,0037,$$

wo

$$C_H = C_{Z_1} + C_{Z_2}, \quad C_{Z_1 H} = Z_1 - C_{Z_1} \text{ und } C_{Z_2 H} = Z_2 - C_{Z_2},$$

also

$$\frac{C_{Z_1} (C_{Z_1} + C_{Z_2})}{Z_1 - C_{Z_1}} = 0,000018 \quad \frac{C_{Z_2} (C_{Z_1} + C_{Z_2})}{Z_2 - C_{Z_2}} = 0,0037,$$

was auf die Lösung folgender Gleichungen herauskommt:

$$\frac{x(x+y)}{0,156-x} = 0,000018 \quad \text{und} \quad \frac{y(x+y)}{0,00208-y} = 0,0037.$$

Direkt ist dieselbe unmöglich und wird nur durch successive Substitution der mit angenommenen x -Werten bestimmten Werte von y mittelst der ersten Gleichung:

$$y = \frac{0,000018 (0,156 - x)}{x} - x$$

in die zweite Gleichung erzielt. Dieselbe giebt für die molekulare Leitfähigkeit der Mischung 5,56, während der Versuch 5,51 ergab.

g. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Elektrolyten, theoretisch erörtert. Während bei den Halbelektrolyten die theoretische Behandlung sich wesentlich auf Ostwalds Verdünnungsgesetz gründen konnte, fehlt bei starken Säuren und Basen, sowie bei Salzen, dieser Anhaltspunkt. Nur läßt sich für diese Fälle eine empirische Gleichung aufstellen¹⁾, die ziemlich befriedigend die Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration angiebt:

$$\frac{C_j^3}{C_s^2} = K$$

statt des Ostwaldschen Gesetzes:

$$\frac{C_j^3}{C_s} = K,$$

wo C_j und C_s die Konzentrationen von Ionen und ungespaltenem Teil angeben.

Folgende Beobachtungsreihe an Silbernitrat bei 25° möge dies erläutern:

V (Volumen in L., eines g-Mol.)	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$	$K = \frac{\mu^3}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu)^2 V}$
16	0,8283	1,11
32	0,8748	1,16
64	0,8993	1,06
128	0,9262	1,07
256	0,9467	1,08
512	0,9619	1,09

Mag auch in vielen Fällen diese Beziehung stimmen, so ist doch bei der fehlenden theoretischen Grundlage ihre allgemeine weitere Anwendung bedenklich und es erscheint vor der Hand

¹⁾ Rudolphi, Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 385; van't Hoff, l. c. 18, 301; Kohlrausch, l. c. 18, 661.

geeignet, einfach auf die GröÙe des Dissociationsbetrages zurückzugreifen, wie sie wohl am geeignetsten durch den betreffenden sogenannten *i*-Wert zum Ausdruck kommt, das ist also durch den Wert, welcher angiebt, um wievielfach durch die Dissociation die Moleküzahl vergrößert wird. Dieser Wert läßt sich in verschiedener Weise bestimmen, am einfachsten aus dem Gefrierpunkte, wobei er sich als Quotient von gefundener Molekularniedrigung und deren Normalwert 18,7 ergibt. Aus der Leitfähigkeit wird er in schon erwähnter Weise (S. 114) erhalten aus $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$, nur ist bei mehrionigen Molekülen die Formel:

$$i = 1 - \frac{\mu}{\mu_{\infty}} + \alpha \frac{\mu}{\mu_{\infty}} = 1 + (\alpha - 1) \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$$

anzusetzen, worin α der Ionenzahl entspricht, also 2 für KCl, 3 für CaN_2O_6 , 5 für FeCy_6K_4 u. s. w. Der osmotische Druck schließlichs zeigt sich entsprechend dem auf Lösungen angewandten Avogadroschen Gesetze um das *i*-fache vergrößert.

Folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung der nach diesen drei verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse:

Formel	Normalität	<i>i</i> (Gefr. ¹⁾	<i>i</i> (Leitf. ²⁾	<i>i</i> (Osm. ³⁾
KCl	0,14	1,82	1,86 (1,85)	1,81
NH ₄ Cl . . .	0,148	1,83	1,89 (1,84)	1,82
LiCl	0,13	1,94	1,84 (1,79)	1,92
MgSO ₄ . . .	0,38	1,2	1,35 (1,35)	1,25 (1,4)
CaN ₂ O ₆ . . .	0,18	2,47	2,46	2,48
SrCl ₂	0,18	2,52	2,51	2,69 (2,4)
MgCl ₂ . . .	0,19	2,68	2,48	2,79 (2,3)
CaCl ₂ . . .	0,184	2,67	2,42	2,78 (2,4)
FeCy ₆ K ₄ . .	0,356	—	3,07	3,09

Beachtung verdient, daß der betreffende Wert von *i* sich nicht nur mit der Konzentration, sondern auch mit der Temperatur ändern kann.

h. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten.
Anwendungen. Indirekte Analyse durch Katalyse.

¹⁾ Aus dem Gefrierpunkt ermittelte Werte nach Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 631; Jones, l. c. 11, 114; 12, 639; Wildermann, l. c. 19, 242. — ²⁾ Aus der Leitfähigkeit nach Kohlrausch und van't Hoff-Reicher, l. c. 3, 201. — ³⁾ Aus osmotischen Erscheinungen nach de Vries, l. c. 3, 103 und Hamburger, l. c. 2, 425.

Wirkung von Acetaten auf Essigsäure. Es möge sich bei der Anwendung zunächst um einen Fall handeln, der wieder ohne Zuhülfenahme der elektrolytischen Dissociationstheorie ziemlich unzugänglich ist. Die Thatsache ist, daß die invertierende Wirkung von schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, durch die Anwesenheit von deren Salzen, z. B. von Natriumacetat, bedeutend herabgedrückt wird. Bei der Annahme, daß die betreffende Wirkung auf Rohrzucker durch die Wasserstoffionen bedingt ist, mit deren aus der Leitfähigkeit berechneten Konzentration diese Inversionsgeschwindigkeit sich proportional zeigt, ist die Erklärung der obigen Thatsache leicht gegeben. Die Dissociation der Essigsäure geht durch Zusatz eines ihrer Salze, das in die Lösung ja das Essigsäure-Ion $C_2H_3O_2$ hineinbringt, zurück und entsprechend nimmt die H-Ionenkonzentration ab. Anschließend an die folgende Tabelle, welche sich auf bei $54,3^\circ$ angestellte Versuche bezieht¹⁾, läßt sich das rechnerisch prüfen:

Invertierende Lösung	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$	$k \cdot 10^3$ (gef.)	$k \cdot 10^3$ (ber.)
$\frac{1}{4}$ n. $C_2H_4O_2$		0,75	0,75
" + $\frac{1}{80}$ n. $C_2H_3NaO_2$	0,912	0,122	0,128
" + $\frac{1}{40}$ " "	0,76	0,07	0,079
" + $\frac{1}{20}$ " "	0,739	0,04	0,04
" + $\frac{1}{8}$ " "	0,713	0,019	0,017
" + $\frac{1}{4}$ " "	0,692	0,0105	0,0088

Gehen wir von der Inversionsgeschwindigkeit in $\frac{1}{80}$ n. HCl bei $54,3^\circ$ aus; dieselbe ist:

$$4,69 \cdot 10^{-3} \text{ (pro Minute),}$$

d. h. daß in der Minute 4,69 pro Mille der vorhandenen Zuckermenge invertiert werden bei einer $\frac{1}{80}$ n. H-Ionenkonzentration; bei dieser Verdünnung ist ja Salzsäure als ziemlich vollständig dissoziiert anzunehmen.

Die H-Ionenkonzentration C_H in $\frac{1}{4}$ n. Essigsäure berechnet sich aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{C_H^2}{C_{C_2H_3O_2}} = 1,615 \cdot 10^{-5},$$

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 7.

wo $C_{C_2H_3O_2} = 1/4 - C_H$, also $C_H = 0,002$. Die Geschwindigkeit k ergibt sich demnach:

$$\begin{aligned} 1/80 : 0,002 &= 4,69 \cdot 10^{-3} : k \\ k &= 0,75 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

in vollkommener Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert, was also der Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und H-Ionenkonzentration entspricht.

Bei Anwesenheit von Natriumacetat von der Normalität n wird in die Flüssigkeit eine Konzentration von $C_2H_3O_2$ -Ionen hineingebracht $= n \frac{\mu}{\mu_\infty}$, wo $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ dem aus der Leitfähigkeit bestimmten gespaltenen Teil des Salzes entspricht. Die Gleichgewichtsbedingung wird jetzt:

$$\frac{\left(n \frac{\mu}{\mu_\infty} + C_H\right) C_H}{1/4 - C_H} = 1,615 \cdot 10^{-5},$$

woraus dann die obigen k -Werte berechnet sind nach:

$$1/80 : C_H = 4,69 \cdot 10^{-3} : k.$$

Die Übereinstimmung ist eine sehr gute und es ließe sich bei ziemlich hohen Salzkonzentrationen noch eine kleine Korrektur anbringen wegen des Einflusses, welchen Salzzusatz auch dort zu haben scheint, wo keine Gleichgewichtsverschiebung stattfindet. Die Geschwindigkeit der Inversion wird, unabhängig von der Natur des Salzes und proportional dessen Menge um 6,3 Proz. für 0,1 Normalität erhöht, wodurch die letzte Zahl 0,0088 um $6,3 \cdot 2,5 = 15\frac{3}{4}$ Proz. ansteigt und sich auf 0,0102 statt des gefundenen 0,0105 stellt.

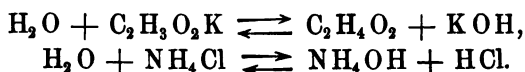
i. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten. Anwendungen. Die Hydrolyse. Sehr wichtig, wegen des häufigen Vorkommens der betreffenden Fälle, ist die sogenannte Hydrolyse, also die Zerlegung von Salzen bei deren Auflösung in Wasser.

Je nachdem es sich dabei um starke oder schwache Basen und Säuren handelt, sind vier Kombinationen möglich, von denen eine, die sich auf Salze starker Säuren und Basen bezieht, sofort

erledigt ist, da in diesem Falle unter gewöhnlichen Verhältnissen keine bemerkenswerte Hydrolyse auftritt.

Wir haben also einerseits die Fälle, in denen eine schwache Base oder eine schwache Säure, andererseits jene, bei denen eine schwache Base und eine schwache Säure sich an der Salz- bildung beteiligen.

a) Hydrolyse der Salze von schwachen Basen und starken Säuren. Wird das Salz einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure, oder das einer schwachen Base, z. B. Ammoniak, in Wasser gelöst, so tritt ein Gleichgewicht entsprechend einem der beiden folgenden Symbole ein:



Eine gewisse Menge von Säure und Base wird also frei und dieselbe läßt sich als Maß der Hydrolyse in irgend einer Weise bestimmen. So destillierte z. B. Dibbits Acetatlösungen und bestimmte, wie stark eine Essigsäure sein muß, um ein Destillat von gleicher Beschaffenheit zu liefern.

Allgemeiner hat sich dann Walker¹⁾ die Frage gestellt, indem er auch Säure und Basis in verschiedenem und nicht nur Äquivalentverhältnisse zusammenbrachte und dann den un- gebunden gebliebenen Anteil bestimmte. Bei den von ihm gewählten Fällen handelte es sich um eine schwache Base und eine starke Säure, z. B. Harnstoff und Salzsäure, und die Menge der frei vorhandenen Säure wurde durch Bestimmung von Inver- sionsgeschwindigkeit oder Leitfähigkeit ermittelt. Als Haupt- ergebnis zeigte sich folgende Beziehung:

$$\frac{C_{\text{Säure}} C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = \text{Konst.} \dots \dots \dots (1)$$

wo $C_{\text{Säure}}$, C_{Base} und C_{Salz} die Konzentration von Säure, Base, resp. Salz darstellen. Dies erhellt aus der folgenden Tabelle von Inversionsgeschwindigkeiten k :

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 319.

Normalsalzsäure bei 25°:

Gramm-Mol. Harnstoff im L. (n.)	k	Konstante nach (1)
0	0,00315 (k_0)	—
$\frac{1}{2}$	0,00237	0,765
1	0,00184	0,821
2	0,00114	0,772
3	0,00082	0,795
4	0,0006	0,751

Die Konstante ist folgenderweise berechnet:

von der Salzsäure entspricht $\frac{k}{k_0}$ dem freien Teil,

daher ist $1 - \frac{k}{k_0}$ der gebundene Anteil resp. das Salz,

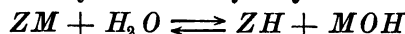
die Menge der freien Base ist demnach $n - 1 + \frac{k}{k_0}$.

Somit wäre entsprechend der obigen Beziehung (1):

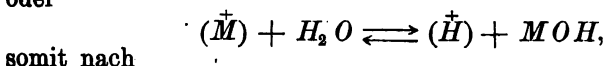
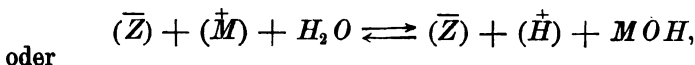
$$\frac{\frac{k}{k_0} \left(n - 1 + \frac{k}{k_0} \right)}{1 - \frac{k}{k_0}} = \text{Konst.}$$

Die hier geprüfte Beziehung läßt sich auf Grund der elektrolitischen Dissociationstheorie im wesentlichen voraussagen.

Das allgemeine Symbol der Hydrolyse:



gestaltet sich, falls die fast totale Ionenspaltung beim Salz und bei der starken Säure beachtet wird, während die Base praktisch ungespalten ist, zu



$$\Sigma n l C = \text{Konst.},$$

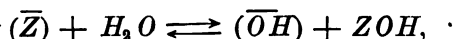
oder

$$l C_{(\dot{H})} + l C_{MOH} - l C_{(\dot{M})} = \text{Konst.}$$

$$\frac{C_{(\dot{H})} C_{MOH}}{C_{(\dot{M})}} = \text{Konst.},$$

was der obigen Beziehung (1) vollkommen entspricht, da $C_{(\dot{H})}$ die Säurekonzentration, C_{MOH} die Basekonzentration und $C_{(\dot{M})}$ die Salzkonzentration darstellt.

β) Hydrolyse der Salze von starken Basen und schwachen Säuren. Die zuletzt benutzte Entwicklung läßt sich auch in diesem Falle anwenden und führt, bei Annahme totaler Spaltung in Salz und Base und unmerklicher Spaltung der Säure, zum Symbol:



woraus

$$\frac{C_{(\overline{OH})} C_{ZO\overline{H}}}{C_{(\overline{Z})}} = \text{Konst.},$$

was auf dieselbe Beziehung wie bei Hydrolyse von Salzen schwacher Basen hinauskommt:

$$\frac{C_{Base} C_{Säure}}{C_{Salz}} = \text{Konst.}$$

Die Hydrolyse wurde in diesem Falle, wobei Cyankalium als Beispiel diene, durch die verseifende Wirkung des freien Alkalis gemessen¹⁾. Bekanntlich wird, falls die Konzentration der Base (KOH) durch C_{Base} und diejenige des Esters (Aethylacetat) durch C dargestellt wird, die Reaktionsgeschwindigkeit durch

$$-\frac{dC}{dt} = k C C_{Base}$$

bedingt, wo $k = 6,22$ (t in Minuten) bei $24^\circ 2$ ist. Wird also die Verseifungsgeschwindigkeit $-\frac{dC}{dt}$ bei bekannter Esterkonzentration C bestimmt, so läßt sich auch die Konzentration der freien Base ermitteln. Die Rechnung verwickelt sich etwas, indem es sich hier nicht um eine katalytische Reaktion handelt, sondern um eine, bei welcher auch die Menge des wirksamen Alkalis abnimmt. Wäre z. B. die katalytische Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin durch Basen gewählt, so würde dies nicht der Fall sein. Nichtsdestoweniger wurden folgende Daten erhalten:

Normalität (C_{KCN})	Prozent hydrolysiert (p)	$p^2 C_{KCN} 10^{-4}$
0,9474	0,31	$0,9 \cdot 10^{-5}$
0,2348	0,72	1,22 "
0,0952	1,12	1,16 "
0,0238	2,34	1,3 "

¹⁾ Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 167.

Die Bestimmungen entsprechen der Gleichung:

$$\frac{C_{Base} C_{Säure}}{C_{Salz}} = \text{Konst.},$$

worin für den jetzigen Specialfall:

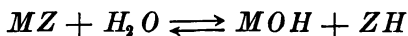
$$C_{Base} = C_{Säure} = \frac{p}{100} C_{KCN},$$

also

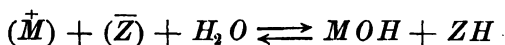
$$\left(\frac{p}{100} C_{KCN}\right)^2 : C_{KCN} = p^2 C_{KCN} 10^{-4} = \text{Konst.}$$

γ) Hydrolyse der Salze von schwachen Säuren und schwachen Basen¹⁾. Vollständigkeitshalber sei auch der Fall berücksichtigt, dass beide, Säure und Base, schwacher Natur sind. Obige Gesetzmäßigkeit trifft dann nicht mehr zu, läßt sich aber, für einen Grenzfall, durch eine andere ersetzen, die eben so leicht erhalten wird.

Als diesen Grenzfall wollen wir annehmen, daß das betreffende Salz völlig, Säure und Base dagegen kaum dissociert sind, dann wird die Grundgleichung



abgeändert in:



und wir erhalten:

$$\frac{C_{MOH} C_{ZH}}{C_{(\overset{+}{M})} C_{(\bar{Z})}} = \text{Konst.},$$

d. h. also:

$$\frac{C_{Base} C_{Säure}}{C_{Salz}^2} = \text{Konst.}$$

Die Konzentration des Salzes, und das ist die wesentliche Differenz, tritt demnach nicht in erster, sondern in zweiter Potenz auf.

Dem entsprechend würde auch, im Gegensatz zu den vorigen Fällen, die Hydrolyse von der Verdünnung unabhängig sein.

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 407.

Folgende Tabelle¹⁾ enthält die diese Schlussfolgerung bestätigenden Daten bei Anilinacetat. Die dazu aus der Leitfähigkeit bestimmten hydrolysierten Anteile sind unter s angegeben, während V das Volumen in Litern eines Grammmoleküls Anilinacetat bedeutet:

V	12,5	25	50	100	200	400	800
s	0,454	0,442	0,436	0,449	0,444	0,446	0,431

Die Konstanz des Wertes s entspricht, wie bemerkt, der obigen Formel.

Bevor wir auf die hieran zu knüpfenden Rechnungen weiter eingehen, wollen wir einen Hauptfaktor mit berücksichtigen, der bei dieser hydrolytischen Dissociation eine große Rolle spielt, und zwar die Dissociation des Wassers selbst.

δ) Die elektrolytische Dissociation des Wassers und die Hydrolyse. Falls man sich nicht von vornherein der elektrolytischen Dissociationstheorie gegenüberstellt, ist wohl keine auf deren Boden gewonnene Errungenschaft so fesselnd, als die Uebereinstimmung, die in der, von ganz verschiedenen Seiten, nach ganz unabhängigen Methoden, erfolgten Feststellung der GröÙe der Wasserdissociation zu Tage tritt.

Ostwald²⁾ berechnete dieselbe auf 1×10^{-7} bei -25° auf Grund der Bestimmung der elektromotorischen Kraft im Knallgaselement; demnach wäre also im Liter 1×10^{-7} Grammmol. als Ionen ($\overset{+}{H}$) und ($\overset{-}{O}H$) vorhanden;

Arrhenius³⁾ kam zu $1,1 \times 10^{-7}$, auf Grund von Shields Bestimmungen an Salzhydrolyse;

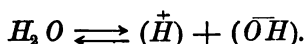
Wys⁴⁾ schließt auf $1,2 \times 10^{-7}$ aus der Esterifikationsgeschwindigkeit im reinen Wasser;

Kohlrausch und Heydweiller⁵⁾ erhielten $1,05 \times 10^{-7}$ aus der Leitfähigkeit des möglichst reinen Wassers.

¹⁾ Arrhenius-Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 20. — ²⁾ Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss., Jan. 93; Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 521; Nernst, l. c. 14, 155. — ³⁾ Ber. d. kgl. schwed. Akad. d. Wiss., Febr. 93; Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 827; Bredig, l. c. 11, 829. — ⁴⁾ l. c. 11, 492 (März 93); 12, 514; v. Laar, l. c. 13, 736. — ⁵⁾ Sitz. Ber. d. kgl. preufs. Akad. d. Wiss., März 94; Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 317; Tower, l. c. 18, 47.

Bei einer derartigen Übereinstimmung ist es wohl kaum bedenklich, die Grundlage sämtlicher obigen Ergebnisse weiter zu verwenden.

Diese Grundauffassung¹⁾ kommt darauf hinaus, daß im Wasser sich ein Gleichgewicht zwischen unzersetzten Molekülen und Ionen abspielt, entsprechend dem Symbol:

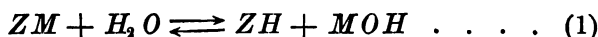


Hiervon ausgehend läßt sich nun aber die sogenannte Hydrolyse eingehend erörtern. Haben wir irgend ein Salz ZM , das hydrolytisch gespalten wird, so sind in der Lösung vorhanden:

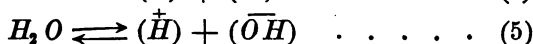
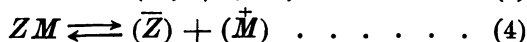
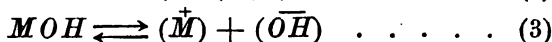
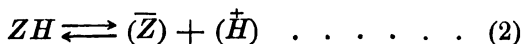
das Salz ZM und dessen Ionen (\overline{Z}) und $(\overset{+}{M})$;

die Base MOH , die Säure ZH , das Wasser H_2O und deren Ionen, als neben den oben erwähnten noch $(\overset{+}{H})$ und (\overline{OH}) .

Neben dem Hauptgleichgewicht zwischen den nicht dissoziierten Bestandteilen:



spielen sich dann noch folgende Gleichgewichtserscheinungen ab:



Jedes dieser Gleichgewichte führt zu einer Beziehung, die jedoch nicht in allen Fällen bekannt ist.

Aus (1) geht wohl ohne weiteres hervor:

$$\frac{C_{ZH} C_{MOH}}{C_{ZM}} = K_1 \quad (1)$$

und aus (5)

$$C_H C_{OH} = K \quad (5)$$

welche Konstante aus den obigen Daten für das reine Wasser:

$$C_H - C_{OH} = 1,09 \times 10^{-7}$$

sich ergibt zu:

$$K = 1,09^2 \times 10^{-14} = 1,2 \cdot 10^{-14}.$$

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 16.

Die aus (2) und (3) hervorgehenden Beziehungen sind bekannt, falls es sich um schwache Säuren und Basen handelt:

$$\frac{C_Z C_H}{C_{ZH}} = K_2 \quad (2) \quad \text{und} \quad \frac{C_M C_{OH}}{C_{MOH}} = K_3 \quad (3)$$

Beiläufig sei bemerkt, daß sich aus diesen Beziehungen für die Salze von Säuren und Basen, die beide dem Dissociationsgesetze gehorchen, für Salze von schwachen Säuren und Basen also, mit Notwendigkeit ergibt, daß sie dem Dissociationsgesetz ebenfalls nachkommen müssen¹⁾, indem:

$$\frac{(1) \times (2) \times (3)}{(5)} \text{ ergibt } \frac{C_Z C_M}{C_{ZM}} = \frac{K_1 K_2 K_3}{K} = \text{Konst.}$$

Für die Hydrolyse selbst sind nun aber wichtige Schlussfolgerungen aus der Mitberücksichtigung der Wasserdissociation zu ziehen, Schlussfolgerungen, die sich sehr einfach gestalten für den Grenzfall, daß das Salz völlig gespalten ist und, falls die Base oder die Säure des betreffenden Salzes eine starke ist, auch dort eine völlige elektrolytische Dissociation angenommen werden darf.

Bei einem Salz aus starker Base und schwacher Säure ist im bezeichneten Grenzfall die freie Säure wesentlich ungespalten, die Base gespalten. Aus den Beziehungen:

$$\frac{C_Z C_H}{C_{ZH}} = K_2 \quad \text{und} \quad C_H C_{OH} = K$$

erhält man dann:

$$\frac{C_{OH} C_{ZH}}{C_Z} = \frac{K}{K_2},$$

wo C_{OH} der gespaltenen, also annähernd der freien Base und ebenso C_{ZH} der freien Säure, dieser ungespalten, entspricht; C_Z ist die Säuremenge, welche nicht im freien Zustande befindlich, also als Salz vorhanden ist, mit anderen Worten die Salzmenge.

Die schon früher gefundene Beziehung (S. 124)

$$\frac{C_{Base} C_{Säure}}{C_{Salz}} = \text{Konst.}$$

wird also wieder erhalten, aber nunmehr ist auch die Berechnung der betreffenden Konstante als Quotient der Dissociations-

¹⁾ Die Bestimmungen z. B. bei Anilinacetat (Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 16) sind indes dieser Auffassung nicht günstig.

konstanten von Wasser und Säure möglich. Die Richtigkeit dieser Schlusfolgerung läßt sich prüfen.

Nach Shields¹⁾ auf Verseifungsgeschwindigkeit gegründeten Bestimmungen ist die 0,0952 *n* Natriumacetatlösung bei 25° zu 0,008 Proz. hydrolysiert, also:

$$C_{\text{Säure}} = C_{\text{Base}} = 0,00008 \cdot 0,0952$$

$$C_{\text{Salz}} = 0,0952 (1 - 0,00008) = 0,0952,$$

demnach die Konstante der Hydrolyse:

$$\frac{(0,00008 \cdot 0,0952)^2}{0,0952} = 0,00008^2 \cdot 0,0952 = 0,61 \cdot 10^{-9} = \frac{K}{K_2}.$$

Die Dissociationskonstante des Wassers K ist nun $1,2 \cdot 10^{-14}$, die der Essigsäure, alles bei 25°, $K_2 = 1,81 \cdot 10^{-5}$, also:

$$\frac{K}{K_2} = \frac{1,2}{1,81} 10^{-9} = 0,66 \cdot 10^{-9}.$$

Etwas unsicher sind diese Daten und Berechnungen allerdings noch²⁾.

Hinzugefügt sei, daß ganz wie für das Salz einer schwachen Säure in der Beziehung:

$$\frac{C_{\text{Säure}} C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = \text{Konst.}$$

die betreffende Konstante sich als Quotient der Dissociationskonstanten von Wasser (K) und Säure (K_2) zeigt:

$$\text{Konst.} = \frac{K}{K_2},$$

ebenso für das Salz einer schwachen Base, für ein Ammoniak-salz z. B., auf Grund der Beziehungen:

$$\frac{C_M C_{OH}}{C_{MOH}} = K_3 \text{ und } C_H C_{OH} = K$$

erhalten wird:

$$\frac{C_{\text{Base}} C_{\text{Säure}}}{C_{\text{Salz}}} = \frac{C_{MOH} C_H}{C_M} = \frac{K}{K_3},$$

wo K_3 die Dissociationskonstante der Base ist³⁾.

Für Salze endlich wie Anilinacetat (S. 125) mit schwacher Säure und Base ist:

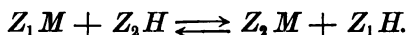
¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 184. — ²⁾ van Laar, l. c. 12, 747; Morgan, l. c. 17, 530. — ³⁾ Bredig, l. c. 11, 829; 13, 322.

$$\frac{C_M C_{OH}}{C_{MOH}} = K_3, \quad \frac{C_Z C_H}{C_{ZH}} = K_2, \quad C_H C_{OH} = K$$

und demnach:

$$\frac{C_{Base} C_{Säure}}{C_{Salz}^2} = \frac{C_{MOH} C_{ZH}}{C_M C_Z} = \frac{K}{K_3 K_2}$$

k. Die Avidität. Die Hydrolyse bildet den Übergang zu einer zweiten Form von Salzerfall. Die Einwirkung des Wassers ist ja bei der Hydrolyse als die einer sehr schwachen Säure oder Base aufzufassen, welche die schwache Säure oder Base des aufgelösten Salzes zum Teil verdrängt. So schließt sich denn an die betreffende Erscheinung derjenige Fall an, in welchem dem Salz irgend eine andere Säure oder Base zugesetzt wird und eine entsprechende, aber weitergehende Zersetzung eintritt. Wählen wir Säurezusatz, so sind, falls das ursprüngliche Salz als $Z_1 M$ bezeichnet wird, die zugesetzte Säure als $Z_2 H$, in der Lösung zwei Salze vorhanden neben einem Teil der beiden Säuren im freien Zustand und es tritt ein Gleichgewicht ein, entsprechend dem Symbol:



Wird jedoch die Ionenspaltung mit berücksichtigt, so hängen damit neue Gleichgewichtserscheinungen zusammen, an die sich die neuen, zur Berechnung notwendigen Beziehungen anschließen.

Zur Lösung der hier auftauchenden Probleme lassen sich zwei Wege verfolgen, die in einem bestimmten, etwas vereinfachten, experimentell geprüften Falle zu verfolgen sind.

Wir denken uns z. B. resp. a und b Grammolekül von zwei schwachen Säuren $Z_1 H$ und $Z_2 H$, die also (erste Vereinfachung) Ostwalds Dissociationsgesetz gehorchen; daneben c Grammolekül einer starken Base MOH , ungenügend zur Sättigung der beiden Säuren. Das Volumen der Gesamtlösung sei V Liter, und als zweite Vereinfachung wird angenommen, daß die gebildeten Salze völlig dissociiert sind. Ohne Berücksichtigung der Dissociation haben wir dann:

x Grammolekül des Salzes	$Z_1 M$
$c - x$ " " " " " " " " " " " "	$Z_2 M$
$a - x$ " " " " " " " " " " " "	der Säure $Z_1 H$
$b - c + x$ " " " " " " " " " " " "	" " " " " " " " " " " " $Z_2 H$

Bei Berücksichtigung der Ionenspaltung haben wir in der Lösung anzunehmen:

Verbindungen Z_1H und Z_2H .

Ionen Z_1, Z_2, M und H ,

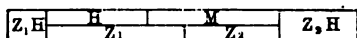
deren Mengenverhältnisse durch folgende Beziehungen festgelegt sind:

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1H}} = K_1, \quad \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2H}} = K_2, \quad C_{Z_1H} + C_{Z_1} = \frac{a}{V},$$

$$C_{Z_1H} + C_{Z_2} = \frac{b}{V}, \quad C_{Z_1} + C_{Z_2} = C_M + C_H = \frac{c}{V} + C_H,$$

also sechs Gleichungen, welche die Berechnung der sechs Unbekannten erlauben und die damit zusammenhängenden Eigenschaften der Lösung. Die Inversionsgeschwindigkeit z. B. ist aus C_H berechenbar; die Leitfähigkeit aus C_H, C_M, C_{Z_1} und C_{Z_2} ; der

Fig. 46.



Gefrierpunkt aus der Summe sämtlicher Konzentrationen.

Schließlich läßt sich durch eine Figur 46 die Zusammen-

setzung der Lösung verbildlichen, in der wieder die Gleichheit der Summe von negativen und positiven Ionen zum Ausdruck kommt. Bei einer derartigen Behandlungsweise fehlt aber die Anschaulichkeit, die sich aus der üblichen Auffassung ergibt, nach welcher in der Lösung beide Säuren zum Teil frei, zum Teil als Salze enthalten sind.

Die zweite Behandlungsweise des betreffenden Problems füllt diese Lücke aus. Die Lösung wird in zwei Teile mit den Volumen

Fig. 47.

$a \ Z_1H$ $x \ MOH$	V_1 V_2
$b \ Z_2H$ $c - x \ MOH$	

V_1 und V_2 getrennt gedacht; einerseits befindet sich die Säure Z_1H , andererseits Z_2H und jetzt wird die Base MOH derart über beide verteilt, daß zwei sogenannte isohydrische Lösungen entstehen, Lösungen also, in denen die Wasserstoffionenkonzentration C_H die gleiche ist. Nach S. 116 ändert sich dann beim Zusammengießen der Lö-

sungen das bestehende Gleichgewicht nicht und die Base bleibt also nach der Mischung ebenso über die beiden Säuren verteilt, wie sie es vor der Mischung war.

Wir haben jetzt folgende Beziehungen:

in V_1 sind vorhanden: xMZ_1 als M und Z_1 , $(a-x)Z_1H$, wovon V_1C_H als H und Z_1 , also

$$C_H \frac{V_1 C_H + x}{V_1} : \frac{a - x - V_1 C_H}{V_1} = \frac{C_H (V_1 C_H + x)}{a - x - V_1 C_H} = K_1,$$

in V_2 sind vorhanden: $(c-x)MZ_2$ als M und Z_2 , $(b-c+x)Z_2H$, wovon V_2C_H als H und Z_2 , also

$$\frac{C_H (V_2 C_H + c - x)}{b - c + x - V_2 C_H} = K_2$$

und

$$K_1 : K_2 = \frac{V_1 C_H + x}{a - x - V_1 C_H} : \frac{V_2 C_H + c - x}{b - c + x - V_2 C_H},$$

was sich, falls die gespaltenen Mengen $V_1 C_H$ und $V_2 C_H$ gering sind, vereinfacht zu:

$$K_1 : K_2 = \frac{x}{a - x} : \frac{c - x}{b - c + x},$$

oder, indem $x = \text{Salz } Z_1 M$, $a - x = \text{Säure } Z_1 H$, $c - x = \text{Salz } Z_2 M$, $b - c + x = \text{Säure } Z_2 H$

$$\frac{\text{Salz } Z_1 M \times \text{Säure } Z_2 H}{\text{Salz } Z_2 M \times \text{Säure } Z_1 H} = \frac{K_1}{K_2} = \text{Konst.},$$

was der Guldberg und Waageschen Auffassung entspricht, nur daß noch die Konstante als Quotient der Dissociationskonstanten beider Säuren sich berechnen läßt.

Haben wir schließlich die einfachen Mengenverhältnisse, wie sie in Untersuchung kommen, falls die beiden Säuren und die Base in molekularem Verhältnis zusammengebracht sind, so wird:

$$a = b = c = 1 \text{ und } K_1 : K_2 = x^2 : (1 - x)^2,$$

mit anderen Worten das Teilungsverhältnis der Base zwischen den beiden Säuren $Z_1 H$ und $Z_2 H$ ($x : 1 - x$) ist gleich der Quadratwurzel vom Quotienten der resp. Dissociationskonstanten ($\sqrt{K_1} : \sqrt{K_2}$), und so wird diese Funktion der Konstanten das Maß für die sogenannte Avidität der betreffenden Säuren werden.

Es sei bemerkt, daß sich diese Beziehung auch sofort aus den Grundgleichungen

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = K_1 \text{ und } \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = K_2$$

erhalten läßt, ohne auf isohydrische Lösungen zurückzugreifen. Vernachlässigt man, wie gethan, die Wasserstoffionen, der ungespaltenen Säuremenge gegenüber, so ist:

$$C_{Z_1} = \text{Salz } Z_1 M, \quad C_{Z_1 H} = \text{Säure } Z_1 H, \quad C_{Z_2} = \text{Salz } Z_2 M, \\ C_{Z_2 H} = \text{Säure } Z_2 H$$

und der Quotient der beiden obigen Gleichungen wird unmittelbar:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\text{Salz } Z_1 M \times \text{Säure } Z_2 H}{\text{Salz } Z_2 M \times \text{Säure } Z_1 H}.$$

Diese Schlusfolgerung läßt sich u. A. an den volumchemischen Aviditätsbestimmungen¹⁾ prüfen. Die nachfolgenden Daten beziehen sich auf ein bestimmtes Beispiel, durch welches die Methode erläutert wird. Dieselbe stützt sich auf Bestimmungen des spezifischen Gewichtes und ergab als Volumen eines Kilogramms einer jeden der nachfolgenden Lösungen bei 25°:

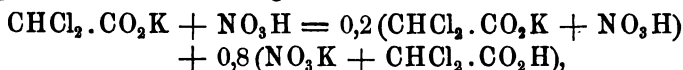
Lösung, enthaltend ein Grammmol. KOH	950,668 ccm
" " " " NO ₃ H	966,623 "
<hr/>	
Summe	1917,291 ccm
gefunden	1937,337 "
<hr/>	
also Volumzunahme bei Salzbildung	20,046 ccm
Lösung, enthaltend ein Grammmol. KOH	950,668 ccm
" " " " CHCl ₂ .CO ₂ H	947,377 "
<hr/>	
Summe	1898,045 ccm
gefunden	1910,991 "
<hr/>	
also Volumzunahme bei Salzbildung	12,946 ccm.

Völlige Umwandlung von Salpetersäure und dichloressigsaurem Kali in Salpeter und Dichloressigsäure entspricht also einer Volumzunahme von 20,046 — 12,946 = 7,1; die wirklich eintretende Volumänderung ergab sich aus einer dritten Bestimmung:

2 kg Lösung, enthaltend ein Grammmol. CHCl ₂ .CO ₂ K	1910,991 ccm
1 kg " " " " NO ₃ H	966,623 "
<hr/>	
	2877,614 ccm
nach Mischung gefunden	2883,285 "
<hr/>	
Volumzunahme	5,671 ccm

¹⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 16, 396.

Also hat sich $\frac{5,671}{7,1} = 0,8$ von der Gesamtmenge umgewandelt entsprechend der Gleichung:



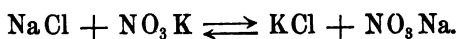
das Teilungsverhältnis, die relative Avidität, ist also:

Salpetersäure: Dichloressigsäure = $0,8:0,2 = 4:1$.

In der folgenden Tabelle¹⁾ sind die der ersteren der beiden Säuren zufallenden Basenanteile x (der also oben 0,8 ist) mit den dafür aus der Beziehung $x:1-x = \sqrt{K_1}:\sqrt{K_2}$ berechneten Werten zusammengestellt. $K_1 = 0,0214$:

	K_2	x gefunden	x berechnet
Ameisensäure: Milchsäure	0,0138	0,54	0,56
" Essigsäure	0,018	0,76	0,75
" Buttersäure	0,00149	0,8	0,79
" Isobuttersäure	0,00144	0,81	0,79
" Propionsäure	0,00134	0,79	0,8

1. Der doppelte Umtausch. Werden zwei Salze ohne gemeinschaftliches Ion, z. B. NaCl und NO_3K , zusammen in Lösung gebracht, so kann bekanntlich eine Umwandlung vor sich gehen, die als doppelter Umtausch bezeichnet wird und nach gewöhnlicher Auffassung zu einem Gleichgewicht der folgenden Form führt:



Wird nun auch hier Ionenspaltung angenommen, so ist zunächst der einfachste Fall von ziemlich totaler Spaltung zu betrachten. Es handelt sich dann um Salze von starken Säuren und Basen wie im obigen Beispiel, und Umtausch findet nicht statt, vielmehr enthält die Lösung die Ionen, die schon von vornherein in jeder der betreffenden ungemischten Salzlösungen vorhanden waren: (Na^+) , (Cl^-) , (K^+) und (NO_3^-) .

Sind entweder Säure oder Base schwach, so hat man es mit Salzen zu thun, deren Dissociationsverhältnisse noch nicht genügend aufgeklärt sind, und dies wird erst der Fall, sobald beide, Säure und Base, schwach sind und dem Dissociationsgesetz

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 14.

gehorchen. Dies ist dann auch mit dem Salze nach S. 128 der Fall, und so kann mit Arrhenius¹⁾ der Satz der isohydrischen Lösungen weiter durchgeführt werden. Die mögliche hydrolytische Dissociation bleibe dabei unberücksichtigt.

Fig. 48.

q	
a $Z_1 M_1$	b $Z_1 M_2$
o	
d $Z_2 M_1$	c $Z_2 M_2$
s	

Wir denken uns die gemischte Salzlösung entstanden aus den vier Lösungen der resp. Salze $Z_1 M_1$, $Z_1 M_2$, $Z_2 M_2$, $Z_2 M_1$, in derartiger Menge und Verdünnung, daß bei der Mischung keine Gleichgewichtsverschiebung erfolgt. Dazu sind einerseits die Volumina a , b , c und d derart zu wählen, daß $ac = bd$, was in der Figur 48 der Fall ist, indem $a = Op \times Oq$, $c = Or \times Os$, $b = Oq \times Or$, $d = Op \times Os$.

Die zweite Bedingung, daß beim Zusammengießen der vier Lösungen keine Gleichgewichtsverschiebung eintritt, ist, wie schon früher gezeigt (S. 116), die, daß die Ionenkonzentrationen gleich sind, also:

$$C_{Z_1} = C_{M_1} = C_{Z_2} = C_{M_2} = C.$$

Zur Prüfung dieses Satzes seien die ungespaltenen Mengen in a , b , c und d resp. mit x , y , z und v bezeichnet. In a ist dann, neben $xZ_1 M_1$, aCZ_1 und aCM_1 , also:

$$\frac{x}{aC^2} = k_a \text{ oder } x = k_a a C^2.$$

Bleibt nach Zusammengießen alles ungeändert, so ist:

$$\begin{aligned} \text{die Konzentration von } Z_1 M_1 \text{ geworden } & \frac{x}{a+b+c+d} \text{ statt } \frac{x}{a} \\ \text{" " " } M_1 \text{ ist jetzt } & C \frac{a+d}{a+b+c+d} \\ \text{" " " } Z_1 \text{ ist jetzt } & C \frac{a+b}{a+b+c+d}. \end{aligned}$$

Damit ist aber die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{x}{a+b+c+d} = k_a C^2 \frac{(a+d)(a+b)}{(a+b+c+d)^2}$$

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 293.

erfüllt, denn

$$(a+d)(a+b) = a^2 + ab + ad + db = a^2 + ab + ad + ac = a(a+b+c+d)$$

macht diese Beziehung zu $x = k_a a C^2$, welche somit erfüllt ist.

Nun lässt sich aber aus den zwei Bedingungen für Isohydrie

$$ac = bd \text{ und } C_{Z_1} = C_{M_1} = C_{Z_2} = C_{M_2}$$

eine Schlussfolgerung herleiten, die einer einfachen physikalischen Deutung fähig ist:

$$(a C_{Z_1})(c C_{M_2}) = (b C_{Z_2})(d C_{M_1}),$$

wo

$a C_{Z_1}$	der	gespaltene	Teil	des	Salzes	$Z_1 M_1$
$c C_{M_2}$	"	"	"	"	"	$Z_2 M_2$
$b C_{Z_2}$	"	"	"	"	"	$Z_1 M_2$
$d C_{M_1}$	"	"	"	"	"	$Z_2 M_1$

also Gleichheit in den Produkten der gespaltenen Teile reziproker Salzpaare.

2. Einfluss der Temperatur auf das homogene Gleichgewicht.

a. Die Gase, theoretisch erörtert. Als einfaches Resultat bezüglich des Einflusses der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht ergibt die Anwendung der Thermodynamik, daß nur die Konstante, welche die oben erwähnten Gleichgewichtserscheinungen bei bestimmter Temperatur beherrscht, von Temperaturänderung beeinflusst wird. Wählt man dabei für die Verhältnisse bei bestimmter Temperatur den früheren Ausdruck, in dem jetzt jedoch natürliche Logarithmen auftreten:

$$\sum n l C = k$$

(die auf das erste System bezüglichen Glieder negativ), so erhält das Temperaturogesetz die folgende Form:

$$\frac{dk}{dT} = \frac{q}{2 T^2},$$

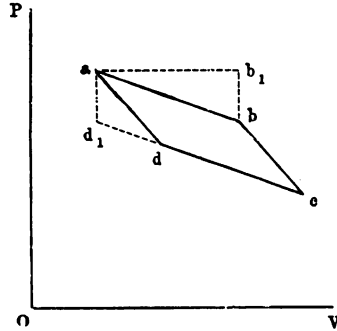
wo q die innere Wärme¹⁾, welche entwickelt wird, falls die

¹⁾ Also die Wärme, welche entwickelt wird ohne äußere Arbeitsleistung, mit anderen Worten, falls die Umwandlung sich bei konstantem Volumen vollzieht.

kilogrammolekulare Menge des zweiten Systems sich in das erste verwandelt.

Zur Ableitung der betreffenden Beziehung müssen wir den S. 11 behandelten Kreisprozeß, der sich auf den einfachen Fall bezog, daß die isothermische Verwandlung ohne Druckänderung vor sich ging, für einen etwas allgemeineren Fall umändern. Wieder haben wir die vier bekannten reversiblen Umwandlungen wie dort, die den Kreisprozeß, entsprechend $abcd$ der Figur 49, umschließen.

Fig. 49.



Wieder entspricht der Inhalt dieses Vierecks der geleisteten Arbeit in Kilogrammetern, deren Größe nach dem zweiten Satz der Thermodynamik gleich ist der in der ersten isothermischen Verwandlung ab mitgetheilten Wärme, multipliziert mit $\frac{dT}{T}$.

Der in Rede stehende Inhalt ist:

$$\begin{aligned} & ab_1 \times ad_1, \\ \text{wo} \quad & ab_1 = dV \end{aligned}$$

und ad_1 die eine Temperaturabnahme dT bei konstantem Volumen begleitende Druckabnahme, also

$$ad_1 = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT.$$

Bezeichnen wir schließlich die Wärme, welche bei konstanter Temperatur T mitgeteilt werden muß, um eine Volumvergrößerung dV zu bewirken, mit

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_T dV,$$

so ist

$$ab_1 \times ad_1 = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT dV$$

in Kilogrammetern, also:

$$A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT dV$$

in Kalorien, wonach:

$$A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT dV = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_T dV \frac{dT}{T}$$

oder

$$A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Denken wir uns jetzt eine Umwandlung in ganz allgemeiner Form:

$$n_1' M_1' + n_1'' M_1'' + \text{u. s. w.} = n_2' M_2' + n_2'' M_2'' + \text{u. s. w.},$$

wo n die Molekülzahlen, M die Molekülformeln bedeuten und zwar n_1 und M_1 beim ersten, n_2 und M_2 beim zweiten System. Sind beim Gleichgewicht von der kilogrammmolekularen Menge des ersten Systems x umgewandelt, also $1-x$ noch vorhanden, so ist für jedes Kilogrammolekül (S. 13):

$$ApV = 2T,$$

wo p der Partialdruck, also für die Gesamtheit:

$$APV = 2[n_1(1-x) + n_2x]T, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo P der Totaldruck, während:

$$n_1 = n_1' + n_1'' + \text{u. s. w.}, \quad n_2 = n_2' + n_2'' + \text{u. s. w.}$$

Eine dritte Überlegung bringt $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_T dV$ in Beziehung zur Wärme q , welche ohne Arbeitsleistung entwickelt wird, falls die kilogrammmolekulare Menge des ersten Systems sich aus dem zweiten bildet. Zunächst ist dann von $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_T dV$ die der äußeren Arbeit entsprechende Wärmemenge $APdV$ abzutziehen und diese Differenz entspricht dann q für die Menge $\left(\frac{\delta x}{\delta V} \right)_T dV$, welche sich bei der Volumvermehrung dV umwandelt, also:

$$q \left(\frac{\delta x}{\delta V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_T dV - APdV$$

oder

$$q \left(\frac{\delta x}{\delta V} \right)_T = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_T - AP \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Diese Beziehung endlich zwischen x und V wird gegeben durch die Gleichung:

$$\sum n l C = k,$$

welche zu:

$$\sum n_2 l \frac{1-x}{V} - \sum n_1 l \frac{x}{V} = k \quad (4)$$

wird.

Substituieren wir jetzt, nach (2)

$$A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{2}{V} [n_1 (1-x) + n_2 x] + \frac{2T}{V} (n_2 - n_1) \left(\frac{\delta x}{\delta T} \right)_v$$

und nach (3)

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)_T &= \frac{q}{T} \left(\frac{\delta x}{\delta V} \right)_T + \frac{AP}{T} \\ &= \frac{q}{T} \left(\frac{\delta x}{\delta V} \right)_T + \frac{2}{V} [n_1 (1-x) + n_2 x], \end{aligned}$$

in die Grundgleichung (1), so entsteht

$$\frac{2T}{V} (n_2 - n_1) \left(\frac{\delta x}{\delta T} \right)_v = \frac{q}{T} \left(\frac{\delta x}{\delta V} \right)_T,$$

wo nach (4), falls es sich um natürliche Logarithmen handelt:

$$\left(\frac{n_2}{1-x} - \frac{n_1}{x} \right) \left(\frac{\delta x}{\delta T} \right)_v = \frac{dk}{dT}$$

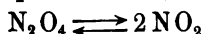
und

$$\left(\frac{n_2}{1-x} - \frac{n_1}{x} \right) \left(\frac{\delta x}{\delta V} \right)_T = \frac{n_2 - n_1}{V},$$

also:

$$\frac{dk}{dT} = \frac{q}{2T^2}.$$

b. Die Gase. Anwendungen. Das Stickstoffperoxyd. Zur Anwendung der obigen Gleichung sei die schon früher (S. 105) behandelte Gleichgewichtserscheinung in Stickstoffperoxyd gewählt, welche sich entsprechend dem Symbol



abspielt.

Es entspricht dann q der Wärmemenge, welche entwickelt wird, falls die kilogrammmolekulare Menge, also 92 kg N_2O_4 sich aus 2NO_2 bildet ohne gleichzeitige Arbeitsleistung; andererseits ist k gegeben durch:

$$\sum n l C = k,$$

wo die auf das erste System bezüglichen Glieder negativ zu nehmen sind. Danach ist:

$$k = 2l C_{\text{N}_2\text{O}_4} - l C_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2l \frac{x}{V} - l \frac{1-x}{V} = l \frac{x^2}{V(1-x)},$$

wo x die in NO_2 umgewandelte Menge ist.

Integrieren wir die Gleichung, unter Vernachlässigung der geringen Änderung von q mit der Temperatur, so entsteht:

$$k_1 - k_2 = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

oder

$$\frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = l \frac{x_1^2 (1 - x_2) V_2}{x_2^2 (1 - x_1) V_1}.$$

Der in NO_2 umgewandelte Teil x berechnet sich, nach S. 107 aus der auf Luft bezogenen Dichte D vermittelt der Beziehung:

$$x = \frac{3,179}{D} - 1,$$

während V sich aus der Formel:

$$APV = 2(1 + x)T$$

ergiebt, und indem in den anzuführenden Versuchen bei konstantem (atmosphärischem) Druck gearbeitet wurde, wird:

$$V_2 : V_1 = (1 + x_2) T_2 : (1 + x_1) T_1.$$

Entsprechend ist:

$$\frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = l \frac{x_1^2 (1 - x_2) T_2}{x_2^2 (1 - x_1) T_1}.$$

Folgende Tabelle enthält die nötigen Versuchsdaten zur Berechnung von q^1):

$T = 273 + 26,7$	$D = 2,65$	$x = 0,1996$	$q = 12900.$
111,3	1,65	0,9267	

Die Prüfung der gefundenen Beziehung wird durchgeführt, indem der daraus berechnete q -Wert mit dem kalorimetrisch erhaltenen verglichen wird. Annähernd läßt sich letzterer aus den Versuchen von Berthelot und Ogier²⁾ ableiten, wobei die spezifische Wärme des Stickstoffperoxyds bei Atmosphärendruck zwischen 27° und 150° bestimmt wurde. In diesem Temperaturintervall werden von 92 kg 12620 Kalorien absorbiert.

Diese Wärmemenge setzt sich aus drei Teilen α , β und γ zusammen, entsprechend den drei durch dieselbe bewirkten Änderungen:

α) Erhöhung der Temperatur von 27° auf 150°. Die dazu angewandte Wärmemenge läßt sich auch aus der spezifischen Wärme

¹⁾ Deville und Troost, Compt. rend. 64, 237. — ²⁾ Bull. de la soc. chim. 37, 435.

des Stickstoffperoxyds bei hohen Temperaturen (16,86 pro 92 kg) berechnen, da dann zur Dissociation keine Wärme angewandt wird; also:

$$\alpha = 16,86 (150 - 27) = 2074.$$

β) Volumvermehrung, welche die Abspaltung in NO_2 begleitet und eine Wärmemenge in äufsere Arbeit verwandelt, entsprechend:

$$\beta = (x_2 - x_1) 2 T = 577.$$

γ) Umwandlung von $x_2 - x_1$ Kilogrammolekül N_2O_4 in NO_2 , entsprechend also:

$$q(x_2 - x_1) = 12\,620 - (2074 + 577),$$

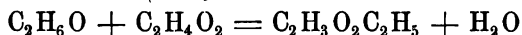
wonach $q = 12\,500$ gefunden wird, in guter Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen Wert 12 900.

c. Die Lösungen von Nichtelektrolyten. Die Esterifikation. Zunächst sei bemerkt, dafs die Grundgleichungen:

$$\sum n l C = k \text{ und } \frac{dk}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

welche bei verdünnten Gasen Anwendung finden, für Flüssigkeiten ebenfalls Gültigkeit besitzen. Die erste der beiden Gleichungen wurde schon S. 107 entwickelt, und die zweite läfst sich in entsprechender Weise wie auf S. 137 für Lösungen von Nichtelektrolyten erhalten, falls statt Gasdruck der osmotische Druck bei der Beweisführung benutzt wird und die entsprechenden Gesetze des osmotischen Druckes zur Anwendung kommen.

Zur Prüfung läfst sich wiederum q aus der Gleichgewichtsverschiebung und aus der kalorimetrischen Beobachtung bestimmen und es sei hier diesbezüglich auf eine eigentümliche Schlussfolgerung der Theorie hingewiesen, die sich auch beim Studium des Esterifikationsgleichgewichts bestätigt fand. Nach kalorimetrischen Beobachtungen¹⁾ ist die Esterifikation:



von keiner nennenswerten Wärmetönung begleitet; also

$$q = 0.$$

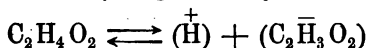
¹⁾ Bull. de la soc. chim. 31, 352.

Dementsprechend ist auch $\frac{dk}{dT} = 0$, d. h. das Gleichgewicht wird durch Temperaturänderung nicht verschoben und so stellte sich auch heraus, dafs, während bei 10° 65,2 Proz. in Ester umgewandelt wird beim Ausgehen von Essigsäure und Aethylalkohol in äquivalenter Menge, bei 220° dieselbe Grenze (66,5 Proz.) besteht¹⁾.

d. Die Lösungen von Halbelektrolyten. Bei den schwachen Basen und Säuren erlaubt die Anwendbarkeit des Ostwaldschen Dissociationsgesetzes das Ansetzen der thermodynamischen Formel:

$$\frac{dk}{dT} = \frac{q}{2T^2}.$$

Entsprechend dem Gleichgewichtssymbol für Essigsäure z. B.:



wird die Formel

$$k = \sum n l C$$

zu

$$k = l C_H + l C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} - l C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2}.$$

Ist das Grammmolekül in V Litern enthalten, so wird:

$$C_H = C_{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-} = \frac{\mu}{V\mu_\infty} \quad \text{und} \quad C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2} = \frac{1}{V} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty} \right)$$

(μ die molekulare Leitfähigkeit der Säurelösung; μ_∞ deren Endwert bei unendlicher Verdünnung S. 113) und

$$k = l \frac{\mu^2}{\mu_\infty V (\mu_\infty - \mu)} = l K.$$

Der unter dem Logarithmenzeichen befindliche K -Wert, dessen Konstanz bei gegebener Temperatur schon früher gezeigt wurde (S. 113), stellte sich im Mittel bei 10° und 40° auf die in folgender Tabelle angegebenen Werte²⁾. Aus ihnen sind dann die q -Werte berechnet nach:

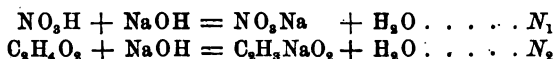
$$q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 2 l \frac{K_2}{K_1}$$

¹⁾ Berthelot, *Essai de mecanique chimique* 2, 73. — ²⁾ Arrhenius, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 4, 96; 9, 339; Jahn, l. c. 16, 72; Euler, l. c. 21, 257; Baur, l. c. 23, 409.

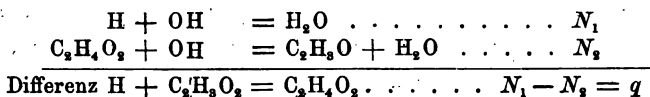
Säure	$K_1 (10^\circ)$	$K_2 (40^\circ)$	q
Essigsäure	0,0000179	0,0000187	257
Propionsäure	0,0000138	0,0000141	126
Buttersäure	0,0000166	0,0000162	— 144

Hier entspricht also q der Wärme, welche sich ohne Arbeitsleistung entwickelt, falls das Kilogrammolekül der Säure sich in verdünnter Lösung bei etwa $25^\circ = \frac{10 + 40}{2}$ aus den Ionen bildet.

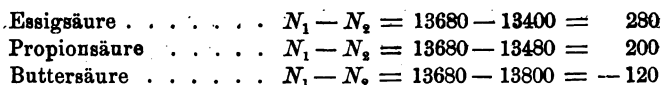
Kalorimetrisch bestimmt sich dieser Wert als Differenz zwischen den Neutralisationswärmen N_1 und N_2 von verdünnter Salpeter- und z. B. Essigsäure mit einer verdünnten starken Base. Dann haben wir:



Berücksichtigt man, dafs in einer Lösung, wie sie Thomsen bei seinen kalorimetrischen Versuchen anwandte (1 Grammolekül Säure resp. Base in 200 Grammolekülen Wasser) Salpetersäure und die Natriumsalze ziemlich vollständig, Essigsäure dagegen kaum gespalten ist, so gestalten sich die obigen Ausdrücke folgenderweise:



Entsprechend obigem Befunde für q sind auch diese $N_1 - N_2$ -Werte sehr klein:



und haben bei Essig- und Propionsäure den entsprechenden positiven, bei Buttersäure den negativen Wert.

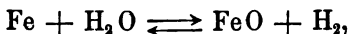
B. Das heterogene Gleichgewicht.

1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.

a. Anwesenheit von Gasen. Die Gleichung, welche als Grundlage bei Behandlung des homogenen Gleichgewichts diente:

$$\sum n l C = k$$

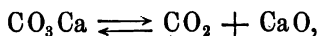
läßt sich auch auf das heterogene Gleichgewicht anwenden, wobei also neben (verdünnten) Gasen, z. B. feste Körper auftreten, wie beim Gleichgewicht zwischen Eisen, Wasserdampf, Eisenoxydul und Wasserstoff, entsprechend dem Symbol:



und es ist hier sogar dadurch eine Vereinfachung möglich, weil die fest anwesenden Körper nicht unter $\Sigma n_l C$ vertreten zu sein brauchen.

Die Zulässigkeit dieser Abänderung geht daraus hervor, daß die Konzentration des betreffenden fest vorhandenen Körpers im Gasgemisch, in dem sich das Gleichgewicht abspielt, einen der Sättigung resp. Maximaltension entsprechenden Wert besitzt und deshalb das darauf bezügliche Glied $n_l C$ ohnehin als konstant in der obigen Gleichung (S. 143) nach rechts gebracht werden kann. Ohne die hierbei notwendige Annahme einer Maximaltension läßt sich jedoch die abgeänderte Gleichgewichtsbedingung ebenfalls erhalten, indem man den früher (S. 100) beschriebenen Kreisprozeß durchführt, sich dann aber in den Abteilungen *A* und *B* der Fig. 44 ein Überschufs von Fe und FeO, resp. der festen Körper, denkt. Was davon dann im einen Sinne in *A* umgewandelt wird, bildet sich in *B* durch Umwandlung im entgegengesetzten Sinne wieder zurück.

Bei Anwendung der obigen Grundgleichung sei zunächst auf eine allgemeine Schlussfolgerung hingewiesen, nämlich daß, falls als Gas oder Dampf nur ein einziger Körper vorhanden ist, der in festem Zustande fehlt, dessen Konzentration bei gegebener Temperatur konstant sein muß, also auch dessen Tension. Die Erscheinung schließt sich also in diesen Fällen durch das Auftreten einer Maximaltension der einfachen Verdampfung an. Dahin gehört z. B. das Auftreten einer Maximaltension bei teilweisem Zerfall von Calciumcarbonat:



wobei nur Kohlensäure in nicht kondensiertem Zustande vorhanden ist. Ebenso die früher (S. 51) behandelte Maximaltension von Hydraten, wobei der Wasserdampf dieselbe Rolle spielte.

Sind im gasförmigen Teil mehrere Gase oder Dämpfe vorhanden, die nicht auch kondensiert auftreten, so führt die Grundgleichung zu einer die resp. Konzentrationen verbindenden Beziehung, die z. B. im obigen Fall der teilweisen Eisenoxydation die Form

$$l C_{H_2} - l C_{H_2O} = k \quad \text{oder} \quad P_{H_2} : P_{H_2O} = \text{Konst.}$$

hat, wonach also das Verhältnis zwischen Partialdruck von Wasserstoff und Wasserdampf ein konstantes ist. Dies geht auch aus folgenden Daten hervor:

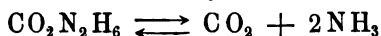
Temperatur 200⁰ 1)

Druck des Wasserstoffs (P_{H_2})	Druck des Wasserdampfs (P_{H_2O})	$P_{H_2} : P_{H_2O}$
95,9 Mill.	4,6 Mill.	20,8
195,3 „	9,7 „	20,1

Ein analoges Resultat ergab sich beim Gleichgewicht zwischen Ammoniumcarbonat einerseits, Kohlensäure und Ammoniak andererseits 2), wobei letzterer Körper in wechselnden Mengen zugesetzt worden war.

$$P_{CO_2} P_{NH_3}^2 = \text{Konst.}$$

wie sich aus dem Gleichgewichtssymbol:



und der obigen Bedingung ableiten läßt.

b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyte. Da Anwendungen auf diesem Gebiete kaum aufzuweisen sind, genügt es, auf die zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten kurz hinzuweisen, was leicht durchführbar ist, da die Grundgleichung:

$$\sum n l C = k$$

auch anwendbar ist, falls eine verdünnte Lösung in Berührung mit eventuell theilweise darin gelösten einheitlichen Körpern vorhanden gedacht wird. Die Ableitung läßt sich ganz nach S. 100 durchführen, unter Berücksichtigung der oben wegen der fest vorhandenen Substanz zu treffenden Abänderung. Die darauf bezüglichen Konzentrationen verschwinden dann aus der Grund-

1) Debray, Compt. rend. 88, 1341. — 2) Horstmann, Ann. d. Chem. und Pharm. 187.

gleichung, die somit schliesslich nur diejenigen Körper umfasst, die ausschliesslich in gelöstem Zustande vorhanden sind.

c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyte. Wie S. 114 erörtert, führt Zusatz eines Halbelektrolyten, z. B. Essigsäure in einer Lösung eines zweiten Halbelektrolyten, z. B. Ameisensäure, eine Gleichgewichtsverschiebung herbei, indem die Menge des mit der Ameisensäure Gleichgewicht haltenden H-Ions durch von der Essigsäure abgespaltene H-Ionen vermehrt wird. Die betreffende Verschiebung lässt sich aus Ostwalds Verdünnungsgesetz berechnen und wurde auch experimentell aufgefunden. Ein ähnlicher Fall bietet sich in einer mehr handgreiflichen Weise, falls eine der beiden Säuren bis zur Sättigung vorhanden ist, indem dann die betreffende Gleichgewichtsverschiebung sich durch ein thatsächliches Ausfallen kundgibt. Rechnerisch verfolgen lässt sich die Erscheinung wieder bei genügend verdünnter Lösung, wozu also die bis zur Sättigung vorhandene Säure eine ziemlich wenig lösliche sein muss, z. B. α -Bromisozimmtsäure¹⁾. Deren Löslichkeit (in Grammolekülen pro Liter) zeigte sich bei 25° herabgedrückt, z. B. durch (ebenfalls der Menge nach in Grammolekülen pro Liter ausgedrückte) Oxanilsäure, wie folgende Tabelle angibt:

Zusatz (A)	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet (C)
0	0,0176	—
0,0272	0,014	0,0136
0,0524	0,0129	0,012

Die entsprechende Gleichgewichtsverschiebung ist durch folgende Gleichung gegeben:

Die Dissociationsconstante der Bromisozimmtsäure ist 0,0144, also ist in der gesättigten Lösung ungespalten vorhanden ein Anteil, der sich als $1 - x$ aus der folgenden Gleichung ergibt:

$$\frac{(0,0176 x)^2}{0,0176 (1 - x)} = \frac{0,0176 x^2}{1 - x} = 0,0144 \quad 1 - x = 0,416.$$

Diese Menge, in Grammolekülen pro Liter $0,0176 \cdot 0,416 = 0,00732$, entspricht Sättigung an ungespaltener Säure und bleibt auch

¹⁾ Noyes, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 245.

nach Zusatz von Oxanilsäure vorhanden, während nur der gespaltene Teil sich ändert.

Setzen wir also die Gesamtkonzentration C , so sind in Lösung

α -Bromisozimmtsäureionen $C - 0,00732$

H -Ionen $C - 0,00732$,

die Gesamtozanilsäure sei A , wovon a gespalten, also:

ungespaltene Oxanilsäure . . . $A - a$

Ozanilsäureionen a

H -Ionen a .

Obige Gleichung wird dann bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Säuren:

$$\frac{(C - 0,00732)(C - 0,00732 + a)}{0,00732} = 0,0144$$

$$\text{oder } (C - 0,00732)(C - 0,00732 + a) = 0,01054,$$

zweitens, da die Dissociationskonstante der Oxanilsäure 0,0118 ist:

$$a(C - 0,00732 + a) = 0,0118(A - a).$$

Aus beiden Gleichungen, in denen A bekannt, C und a unbekannt sind, läßt sich C berechnen und ist in der obigen dritten Kolumne angeführt.

d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyte. Hat man es mit Lösungen von Elektrolyten zu thun, von elektrolytisch dissocierten Körpern also, deren Dissociationsgesetz noch nicht aufgeklärt ist, was bei Salzen, starken Säuren und Basen der Fall ist, so ist eine erschöpfende Behandlung nur möglich falls totale Spaltung in Ionen vorliegt; diese Ionen sind dann in den betreffenden Gleichungen als Moleküle zu betrachten und die Grundgleichung:

$$\Sigma n l C = k$$

anzusetzen, von der auch nachträglich Anwendungen zu machen sind. Ist die Ionenspaltung unvollständig, so lassen sich nur annähernde Rechnungen ausführen, die dennoch erlauben, einen ziemlich zutreffenden Einblick in die Sachlage zu bekommen.

Eine diesbezügliche Methode, welche aus einer Zeit herrührt, zu der die elektrolytische Dissociationstheorie sich noch nicht

geltend gemacht hatte, beruht auf folgender Grundlage. Handelt es sich um einen Elektrolyten, so ist die Beziehung

$$APV = 2T$$

unzutreffend, denn der osmotische Druck hat durch die Spaltung einen abnormal hohen Wert. Obiger Ausdruck ist daher in:

$$APV = 2iT$$

umzuändern, wo i angiebt, um wievielfach durch die Spaltung sich die Moleküzahl resp. der Druck vermehrt hat. Nach S. 114 ist dieser i -Wert u. a. als Quotient der gefundenen molekularen Erniedrigung t_M und des Normalwertes 18,7 berechenbar:

$$i = \frac{t_M}{18,7},$$

es ergibt sich aus der Leitfähigkeit (S. 119):

$$i = 1 + (\alpha - 1) \frac{\mu}{\mu_\infty},$$

wo α die Zahl der Ionen in die das Molekül zerfällt.

Wird nun obige Gleichung ($AVP = 2iT$) in der Herleitung der Beziehung (S. 98)

$$\Sigma n l C = k,$$

statt $AVP = 2T$ angesetzt, und die Änderung von i mit dem Volumen vernachlässigt, so entsteht:

$$\Sigma n i l C = k.$$

Als Beispiel sei die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter wechselndem Druck (P) der Kohlensäure mitgeteilt. In der Lösung handelt es sich dabei wohl um ein Gleichgewicht nach folgendem Symbol:



Wir erwarten also, da für Kohlensäure als undissoziiert $i = 1$ ist, für Calciumhydrocarbonat aus Gefrierpunktsbestimmung $i = 2,56$ gefunden wurde:

$$l C_{\text{CO}_2 \text{ H}_2} - 2,56 l C_{(\text{CO}_2 \text{ H})_2 \text{ Ca}} = k,$$

was zu

$$A = c P^{0,39}$$

führt, wo A die gelöste Kalkmenge, entsprechend $C_{(\text{CO}_2 \text{ H})_2 \text{ Ca}}$, P der Druck, entsprechend $C_{\text{CO}_2 \text{ H}_2}$ darstellt und c eine Konstante ist; mit anderen Worten, die gelöste Kalkmenge ist dem Kohlen-

säuredruck zur Potenz 0,39 proportional. Auffällig war, daß Schloesing¹⁾ dieselbe Form der Funktion mit dem Exponenten 0,37866 gefunden hatte.

Die Ableitung der Formel unter Annahme vom konstanten i -Wert ist jedoch nur für den Grenzfall äußerster Verdünnung unter Annahme völliger Spaltung zulässig, dann wird für Calciumhydrocarbonat, entsprechend den drei Ionen Ca und $2(CO_3H)$, $i = 3$. Es entsteht somit:

$$A = cP^{0,333}$$

Das Nichtzutreffen dieser völligen Spaltung würde im Sinne eines Ansteigens des Exponenten 0,333 wirken.

2. Einfluß der Temperatur auf das heterogene Gleichgewicht.

a. Anwesenheit von Gasen. Die für das homogene Gleichgewicht abgeleitete Grundgleichung:

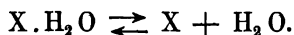
$$\frac{dk}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

läßt sich auch für das heterogene Gleichgewicht, ganz wie auf S. 137, entwickeln und die Konstante k bezieht sich dann auf den Ausdruck:

$$\sum n l C = k,$$

unter Vernachlässigung der Glieder oder Konzentrationen, welche sich auf die fest vorhandenen Körper beziehen.

Die bis dahin schärfste Prüfung dieser Gleichungen ist wohl für den S. 52 erwähnten Fall der Krystallwassertension geführt. Es handelt sich dabei um ein Salz, $X \cdot H_2O$ (z. B. $Ba_2HPO_4 \cdot 12H_2O$), das in Wasserdampf und Anhydrid oder niederes Hydrat zerfällt und zu einem Gleichgewicht entsprechend folgendem Symbol führt:



Die Gleichgewichtsbedingung für konstante Temperatur wird hier einfach:

$$l C_{H_2O} = k,$$

¹⁾ Compt. rend. 74, 1552; 75, 70.

also konstante Wasserdampfkonzentration oder Druck. Für den Einfluß der Temperatur entsteht demnach die Beziehung:

$$\frac{dl C_{H_2O}}{dT} = \frac{q}{2T^2}.$$

Es sei bemerkt, daß S. 53 diese Gleichung in anderer Form gegeben wurde, und zwar als:

$$\frac{dl P}{dT} = \frac{q'}{2T^2},$$

also Druck statt Konzentration. Dem entsprechend ist aber auch q' von q verschieden und entspricht der Wärme, welche beim Freiwerden von 18 kg Wasserdampf aus dem Hydrat bei P und T absorbiert wird, unbeachtet, daß ein Teil dieser Wärme für eine äußere Arbeitsleistung PV verwendet wird, welche die Ausdehnung des verdampfenden Kilogrammoleküls Wasser bewirkt; q in der ersten Gleichung ist dagegen nur die „reine“, bei der Umwandlung verbrauchte Wärmemenge, und so besteht die Beziehung:

$$q = q' - APV = q' - 2T,$$

oder

$$\frac{q' - q}{2T^2} = \frac{1}{T}.$$

Das entspricht aber auch der Differenz zwischen

$$\frac{dl P}{dT} \text{ und } \frac{dl C}{dT}$$

indem

$$APV = 2T$$

und also

$$AP = 2CT$$

somit

$$lP - lC = lT + l\frac{2}{A}$$

oder

$$\frac{dl P}{dT} - \frac{dl C}{dT} = \frac{1}{T}.$$

Die S. 53 gegebene Bestätigung der damaligen Formel mit P ist also gleichzeitig ein Beleg für den jetzigen Ausdruck mit C .

b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyte.
Die Grundgleichungen:

$$\Sigma n l C = k \quad \text{und} \quad \frac{dk}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

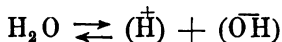
lassen sich für den Fall geringer Löslichkeit fester oder flüssiger Körper anwenden und bekommen dann die einfache Gestalt:

$$\frac{d l C}{d T} = \frac{q}{2 T^2}$$

welche Formel S. 29 geprüft wurde.

c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyte. Einfluss der Temperatur auf die Dissociation des Wassers¹⁾. Wie die quantitative Feststellung der Wasserdissociation und die erhaltene Übereinstimmung bei Anwendung ganz verschiedener Methoden (S. 126) für die Theorie der Lösungen von grundlegender Wichtigkeit war, so wurde eine nicht weniger glänzende Bestätigung erzielt, als die obigen Grundgleichungen sich auch für den Einfluss der Temperatur auf diese elektrolytische Dissociation des Wassers dem Experimentalbefund entsprechend zeigten.

Es handelt sich hier um ein Gleichgewicht entsprechend dem Symbol:



Die Anwendung der Grundgleichungen:

$$\sum n l C = k \quad \text{und} \quad \frac{d k}{d T} = \frac{q}{2 T^2}$$

ergibt sich bei Betrachtung der folgenden Größen und der dieselben verbindenden Gleichgewichtsbedingungen:

1. $C_H = C_{OH}$ Konzentration des elektrolytisch dissociierten flüssigen Wassers,
2. c Konzentration des Wasserdampfes,
3. $c_H = c_{OH}$ Konzentration des elektrolytisch dissociierten Wasserdampfes.

Folgende Beziehungen stellen sich dann heraus:

a) Homogenes Gleichgewicht im Wasserdampf zwischen Dampf und Ionen:

$$\frac{d(2 l c_H - l c)}{d T} = \frac{q_1}{2 T^2}.$$

¹⁾ Kohlrausch und Heydweiller, Sitz.-Ber. der K. preufs. Akad. d. Wiss., März 1894; Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 317.

b) Heterogenes Gleichgewicht im Dampf und Wasser zwischen den Ionen:

$$\frac{d(2l \cdot C_H - 2lc_H)}{dT} = \frac{q_2}{2T^2}.$$

c) Änderung der Wasserdampfkonzentration mit der Temperatur:

$$\frac{dlc}{dT} = \frac{q_3}{2T^2}.$$

Die Summierung der obigen Gleichungen ergibt:

$$\frac{2dlC_H}{dT} = \frac{q_1 + q_2 + q_3}{2T^2}.$$

Hier bezeichnet:

q_1 die Wärme, entwickelt bei der Umwandl. $(\overset{+}{H})_{\text{Dampf}} + (\overline{OH})_{\text{Dampf}} = H_2O_{\text{Dampf}}$

q_2 " " " " " " $(\overset{+}{H}) + (\overline{OH}) = (\overset{+}{H})_{\text{Dampf}} + (\overline{OH})_{\text{Dampf}}$

q_3 " " " " " " $H_2O_{\text{Dampf}} = H_2O$

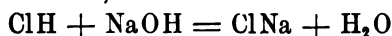
also wird:

$q_1 + q_2 + q_3 = q$ entwickelt bei der Umwandlung $(\overset{+}{H}) + (\overline{OH}) = H_2O$.

Demnach ist q die Wärme, entwickelt bei der Bildung von Wasser aus seinen Ionen. Dadurch wird die Grundgleichung zu:

$$\frac{dlC_H}{dT} = \frac{q}{4T^2}.$$

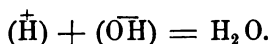
Diese Wärme q ergibt sich nun aber kalorimetrisch sehr einfach als Neutralisationswärme einer ganz gespaltenen, also starken Säure und Base; in diesem Falle ist z. B.



oder



oder



Diese Grösse ist nach Thomsen 14247 bei 10° 14 und 13627 bei 24° 6.

Nach den letzten Bestimmungen wurde nun der Dissociationsbetrag, also C_H , in Grammionen pro Liter gefunden auf:

0°	2°	10°	18°	26°	34°	42°	50°
0,35	0,39	0,56	0,8	1,09	1,47	1,93	$2,48 \times 10^{-7}$

also ist z. B. bei 26° $1,09 \times 10^{-7} \times 18$ Gramm Wasser pro Liter im gespaltenen Zustande vorhanden.

Nehmen wir in ersterer Annäherung q als konstant an und benutzen wir die integrierte Form:

$$l \frac{C'_H}{C''_H} = \frac{q}{4} \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right),$$

so ist

q aus Beobachtung bei	0° und 50°	$q_{25} = 13810$
q " " "	2° " 42°	$q_{22} = 13850$
q " " "	10° " 34°	$q_{28} = 13970$
q " " "	18° " 26°	$q_{22} = 13460$

Also eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem nach kalorischen und Dissociationsbeobachtungen ermittelten Wert von q .

d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyte. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von wenig löslichen Salzen¹⁾. Handelt es sich also um Elektrolyte, bei unbekannten Dissociationsverhältnissen, dann läßt sich die S. 149 angeführte Gleichung:

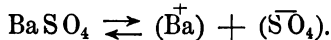
$$\Sigma n i l C = k$$

in Verbindung mit

$$\frac{dk}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

nur benutzen, falls man auf die Änderung von i , d. i. also der elektrolytischen Dissociation mit der Temperatur verzichtet. Dasselbe ist nur wiederum für den Grenzfall zulässig, wo bei äußerster Verdünnung die Spaltung in Ionen als vollständig angesehen werden darf.

Eine sehr hübsche Bestätigung fand diese Schlusfolgerung in der Löslichkeitsänderung von schwach löslichen Elektrolyten mit der Temperatur. Handelt es sich z. B. um Baryumsulfat, so ist das betreffende Gleichgewicht zwischen gelöstem und ungelöstem Salz durch folgendes Symbol darstellbar:



Die Gleichgewichtsbedingung

$$\Sigma i n l C = k$$

wird dann

$$i l C = k,$$

¹⁾ Hollemann, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 125. Kohlrausch, Rose, l. c. 234. Goodwin, l. c. 13, 645.

wo i die Ionenzahl, und entsprechend erhält man:

$$\frac{dlC}{dT} = \frac{q}{2iT^2}.$$

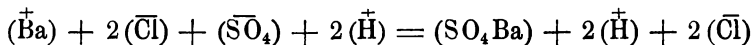
Durch die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung und Vergleich dieses Werts mit der molekularen Leitfähigkeit sind dann die Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und es ergab sich für $V = \frac{1}{C}$ das Volumen, in welchem ein Grammolekül enthalten ist, in Litern:

Salz	Temp.	V	q ber.	q gef.
BaSO ₄	18° 4	50055		
"	37° 7	37282	5500	5583
AgCl	13° 8	102710		
"	26° 5	55120	15992	15850

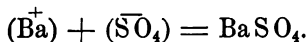
Der kalorimetrisch bestimmte Wert, m. a. W. die Wärme, welche sich entwickelt, falls aus der wässrigen Lösung das Kilogrammolekül BaSO₄ ausfällt, ist bestimmt als Bildungswärme des Baryumsulfats aus irgend einem genügend dissociirten Salzpaare; es findet dann z. B. folgende Umwandlung statt:



welche aber der elektrolytischen Dissociation der gelösten Salze wegen hinauskommt auf:



was sich vereinfacht zu:



C. Allgemeine Schlusfolgerungen. Anschluss an die früher erhaltenen Gesetzmäßigkeiten und Erweiterung derselben.

Bis dahin war das Hauptziel bei der Behandlung der Gleichgewichtserscheinungen, die aus den Grundgleichungen hervorgehenden Schlusfolgerungen in möglichst vielen speciellen Fällen quantitativ anzuwenden. Es bleibt jetzt noch übrig, aus denselben Gleichungen einige Konsequenzen herzuleiten, die zwar qualitativer Art sind, dabei aber das voraus haben, daß sie ganz all-

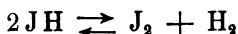
gemeiner Natur sind. In zweiter Linie werden die betreffenden Gleichgewichtsgesetze, die wesentlich für verdünnte Gase oder Lösungen Gültigkeit beanspruchen, auf einige früher ohne diese Einschränkung entwickelte Gleichgewichtserscheinungen angewandt werden.

1. Allgemeine Schlusfolgerungen.

a. Einfluss von Volumänderung und Druck auf das chemische Gleichgewicht. Sehr einfach gestaltet sich eine Schlusfolgerung, die aus der Grundgleichung:

$$\Sigma n_l C = k$$

für das Gleichgewicht in Gasen abgeleitet werden kann und die sich damals im speciellen Fall, Jodwasserstoff, zeigte. Entsprechend dem Symbol:



ist dort:

$$l C_{\text{J}_2} + l C_{\text{H}_2} - 2 l C_{\text{JH}} = k.$$

Waren also im Volumen V anfangs resp. a und b mol. Mengen Jod und Wasserstoff vorhanden, und verwandeln sich davon bis zum Eintreten des Gleichgewichts x , so ist:

$$l \frac{a-x}{V} + l \frac{b-x}{V} - 2l \frac{2x}{V} = k,$$

woraus V verschwindet und als Bedingung übrig bleibt:

$$l \frac{(a-x)(b-x)}{4x^2} = k.$$

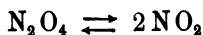
Das Gleichgewicht ist also unabhängig vom Volumen.

Dasselbe wird aber ganz allgemein in den Fällen gefunden werden, wo Σn_1 für das eine System (hier 2JH , also $\Sigma n_1 = 2$) gleich ist Σn_2 für das andere System (hier $\text{J}_2 + \text{H}_2$, also $\Sigma n_2 = 2$). In diesen Fällen bestehen aber beide Systeme aus gleich viel Molekülen und es ändert sich, nach Avogadros Satz, das Volumen bei der Umwandlung nicht, also:

„Ändert die Gleichgewichtsverschiebung das Volumen nicht, so hat auch Volumänderung keinen Einfluss auf das Gleichgewicht.“

Eine zweite, ebenfalls allgemeine Beziehung beherrscht die Richtung der Gleichgewichtsverschiebung mit der Volumänderung in denjenigen Fällen, wo letztere nun wohl von Einfluss ist.

Knüpfen wir wieder an den speciellen Fall:



an, wo also:

$$2l C_{\text{NO}_2} - l C_{\text{N}_2\text{O}_4} = k$$

oder, falls von N_2O_4 mit der Einheit im Volumen V ausgegangen wird, und x sich bis zum Eintreten des Gleichgewichts umwandelt:

$$2l \frac{x}{V} - l \frac{1-x}{V} = k,$$

oder

$$lx^2 - l(1-x) = k + 2lV - lV = k + lV.$$

Zunahme von V , vom Volumen, hat also Zunahme von x , von NO_2 , zur Folge.

Wird dies auf den ganz allgemeinen Fall angewandt, so bekommen wir:

$$l(A_1 + x)(B_1 + x) \text{ u. s. w.} - l(A_2 - x)(B_2 - x) \text{ u. s. w.} \\ = k + (\Sigma n_1 - \Sigma n_2)lV,$$

wo A_1 , B_1 u. s. w. sich auf die ursprünglich vorhandenen Mengen des ersten, A_2 , B_2 u. s. w. auf diejenigen des zweiten Systems beziehen; ebenso n_1 und n_2 auf die resp. Molekühlzahlen. Treffen wir die Wahl vom ersten und zweiten System derart, daß $\Sigma n_1 > \Sigma n_2$, so wird eine Volumvergrößerung offenbar dem ersten Systeme zu Gute kommen, das ist aber gerade das System, dessen Molekühlzahl die gröfsere ist und das also das gröfsere Volumen einnimmt, mit anderen Worten:

„Volumvergrößerung begünstigt das System mit gröfserem Volumen.“

Bemerkt sei, daß das Umgekehrte in diesem Satz mit eingeschlossen ist und daß demnach der erste Satz bezüglich Fälle ohne Volumänderung ebenfalls als unmittelbare Folge anzusehen ist. Wichtig ist, daß der betreffende Satz nicht nur für Gase gilt, sondern ganz allgemein sämtliche Gleichgewichtsverschiebungen beherrscht, und zwar zusammen mit demjenigen, der unmittelbar aus ihm hervorgeht:

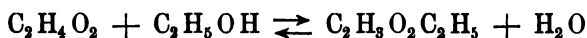
„Druckzunahme begünstigt das System mit kleinerem Volumen.“

b. Einfluss von Temperaturänderung auf das chemische Gleichgewicht. Eine ebenso allgemeine Schlussfolgerung lässt sich in Bezug auf Temperaturverschiebung ableiten, die ebenfalls schon aus den Gleichungen:

$$\Sigma n l C = k \quad \text{und} \quad \frac{dk}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

hervorgeht.

Knüpfen wir wieder an den behandelten Fall der Esterifikation an, welche dem Symbol:



entspricht. Schon S. 141 wurde bemerkt, dass Temperaturänderung fast ohne Einfluss auf den hier eintretenden Gleichgewichtszustand ist und dass dies dem kleinen Wert von q entspricht. Jetzt können wir ganz allgemein hinzufügen, dass, falls $q = 0$, auch $\frac{dk}{dT} = 0$ ist und also mit Änderung der Temperatur durchaus keine Gleichgewichtsverschiebung eintritt, falls diese Verschiebung nicht von Wärmetönung begleitet ist. Streng verwirklicht ist dieser Fall beim Gleichgewicht von entgegengesetzt Aktiven, wie Links- und Rechtsamylalkohol. Die Umwandlungswärme q ist hier bei allen Temperaturen streng gleich Null, entsprechend dem Spiegelbildcharakter der inneren Struktur; auch bleibt die bei bestimmter Temperatur im Gleichgewicht befindliche inaktive Mischung bei allen Temperaturen inaktiv.

Es ergibt sich also, dass die Temperaturänderung keinen Einfluss auf Gleichgewichte hat, bei deren Verschiebung keine Wärmetönung, also keine Temperaturänderung eintritt. Tritt dagegen Wärmetönung auf, so hat auch die Temperatur Einfluss, und nachstehende Betrachtung zeigt in welchem Sinne.

Berücksichtigen wir, dass in:

$$\frac{dk}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

q die Wärme ist, welche sich entwickelt bei Bildung des ersten Systems, während in:

$$\Sigma n l C = k$$

das erste System mit negativem Vorzeichen auftritt, so folgt unmittelbar:

$$q = + \text{ entspricht } \frac{dk}{dT} = + \dots\dots\dots 1)$$

das zweite System wächst auf Kosten des ersten bei steigender Temperatur:

$$q = - \text{ entspricht } \frac{dk}{dT} = - \dots\dots\dots 2)$$

das erste System wächst auf Kosten des zweiten bei steigender Temperatur.

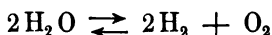
Beide Sätze lassen sich aber in einen Ausdruck zusammenfassen:

„Steigende Temperatur begünstigt das unter Wärmeabsorption gebildete System.“

Der grofse Wert dieses Satzes liegt wiederum darin, dafs er sämtliche Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts und auch der physikalischen Gleichgewichtsverschiebungen beherrscht, z. B. die Verdampfung, wobei der unter Wärmeabsorption gebildete Dampf der Menge nach bei steigender Temperatur zunimmt.

Aus diesem Satze geht hervor, dafs sämtliche Gleichgewichte bei höherer Temperatur nach Seite desjenigen, welches unter Wärmeabsorption entsteht, verschoben werden, während bei niedrigerer Temperatur eine Verschiebung im umgekehrten Sinne erfolgt. Wenn wir dazu berücksichtigen, dafs die Temperatur unserer Umgebung zu den ziemlich niedrigen gehört, nur um 273° vom absoluten Nullpunkte entfernt, so ist einzusehen, dafs unter den gewöhnlich obwaltenden Verhältnissen die Mehrzahl der chemischen Gleichgewichte nach der Seite derjenigen Systeme verschoben sein wird, welche sich unter Wärmeentwicklung bilden.

Diese Vorhersagung bestätigt sich aufs deutlichste in allen Teilen der Chemie; es ist indes nötig, auf die Sachlage etwas näher einzugehen, da in vielen Fällen der wahre Charakter der auftretenden Gleichgewichte versteckt bleibt. Betrachten wir z. B. das Gleichgewicht:



näher.

Bekanntlich hat Deville dasselbe entdeckt, als er bei 1000° den teilweisen Zerfall des Wassers beobachtete.

Durch Abkühlung muß sich dieses Gleichgewicht nach dem obigen Prinzip nach der Seite des unter Wärmeentwicklung Gebildeten, also des Wassers, verschieben, was sich dann auch experimentell bestätigt hat. Diese Verschiebung ist nun eine derartige, daß bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser den stabilen Zustand des Knallgases vorstellt; letzteres setzt sich folglich unter den verschiedensten Verhältnissen gänzlich in Wasser um.

Wenn nun bei gewöhnlicher Temperatur die chemischen Gleichgewichte im allgemeinen nach der Seite derjenigen Systeme verschoben werden, deren Bildung unter Wärmeentwicklung stattfindet, so kann man vorhersehen, daß diejenigen chemischen Umsetzungen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen, in den meisten Fällen von einer Wärmeentwicklung begleitet sein werden.

Analoge Überlegungen führen zum Schlusse, daß das Umgekehrte bei sehr hohen Temperaturen eintreten wird. Beide Schlüsse werden durch die Beobachtung aufs vollständigste bestätigt. Es ist sogar von Thomsen und speciell Berthelot, durch letzteren unter dem Namen „Prinzip der maximalen Arbeit“, der Satz aufgestellt, daß sämtliche chemische Reaktionen, die spontan vor sich gehen können, von Wärmeentwicklung begleitet sind.

Nach obigem würde dies unter den gewöhnlichen Bedingungen, bei der Temperatur unserer Umgebung also, in den meisten Fällen zutreffen. Streng würde es jedoch erst beim absoluten Nullpunkt der Fall sein, wie auch die obige Gleichung:

$$\frac{dk}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

aussagt. Integriert führt dieselbe zu:

$$k = -\frac{q}{T} + \text{Konst.},$$

also für $T = 0$ wird $k = -\infty q$.

In Verbindung mit: $\sum n_l C = k$ folgt hieraus:

$$\sum n_2 l C_2 - \sum n_1 l C_1 = - \infty q,$$

also entweder C_1 oder $C_2 = 0$, je nachdem q negativ oder positiv ist, d. h. das erste oder das zweite System verschwindet vollständig, je nachdem das erste unter Entwicklung oder Absorption von Wärme entsteht. Dies läßt sich aber wieder in einem Ausdruck zusammenfassen:

„Beim absoluten Nullpunkt haben die unter Wärmeentwicklung entstehenden Verbindungen die anderen gänzlich verdrängt.“

2. Anschluß an die früher erhaltenen Gesetzmäßigkeiten.

Es bleibt noch eine letzte Aufgabe übrig und zwar die neu aufgefundenen Gleichgewichtsbedingungen auf die im ersten Paragraphen behandelten Gleichgewichterscheinungen anzuwenden, speciell in den mehr verwickelten, zum Schlusse behandelten Fällen, daß drei und vier Körper (S. 90) sich am Gleichgewicht beteiligen. Da die entsprechende Behandlung für den Fall dreier Körper in den gesondert erschienenen Vorlesungen über Spaltung und Bildung von Doppelsalzen¹⁾ enthalten ist, wollen wir hier nur den Fall des chemischen Gleichgewichts von vier Körpern erörtern und an den dort behandelten Fall zweier Salze anschließen, die des doppelten Umtausches fähig sind. Wir können dies Gleichgewicht, das in einem konkreten Fall von Löwenherz²⁾ untersucht wurde, allgemein behandeln, falls es sich um wenig-lösliche Salze handelt und die Gesetze der verdünnten Lösungen anzuwenden sind.

Nehmen wir irgend ein Paar Salze ohne gemeinschaftliches Ion, welche dem Dissociationsgesetze gehorchen (S. 128) und deren gesättigte Lösungen so verdünnt sind, daß eine ziemlich vollständige Dissociation anzunehmen ist. Stellen wir dasselbe, um Abstraktionen möglichst zu vermeiden, durch Formeln wie ClK und NO_3Na dar, so können aus ihnen auch NO_3K und ClNa

¹⁾ Engelmann 1896. — ²⁾ Zeitschr. f. prakt. Chem. 13, 459.

entstehen. Überblicken wir jetzt sämtliche Möglichkeiten, welche bei Berührung derartiger Salze mit Wasser eintreten können, unter Annahme, daß keine Doppelsalzbildung oder Isomorphie weitere Komplikationen herbeiführt.

Wir haben dann zunächst die vier an einem Salz gesättigten Lösungen, deren Konzentrationen, resp. durch:

$$C_{ClK}, C_{NO_3Na}, C_{NO_3K}, \text{ und } C_{ClNa}$$

gegeben sind.

In zweiter Linie haben wir die Salzpaare mit gemeinschaftlichem Ion zu berücksichtigen und, wählen wir dazu ClK und ClNa, so lassen sich die hier vorliegenden Möglichkeiten graphisch durch das in bestimmter Wassermenge vorhandene ClK und ClNa auf zwei zu einander senkrechte Achsen OX und OY (Fig. 50) auftragen. Die Konzentration der gesättigten Lösung von ClK

Fig. 50.

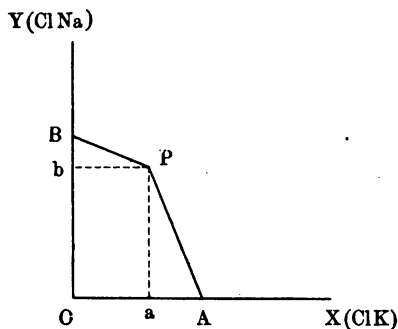
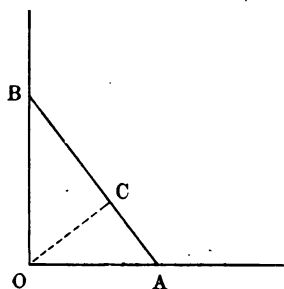


Fig. 51.



allein, C_{ClK} , ist dann auf OX als OA aufzutragen; C_{ClNa} auf OY als OB . Von A geht dann eine Kurve aus, welche Sättigung an ClK bei steigender ClNa-Konzentration darstellt. Unter Anwendung von Ostwalds Dissociationsgesetz und Berücksichtigung, dass die Konzentration des ungespaltenen Chlorkaliums, der Sättigung wegen, konstant ist, haben wir dann:

$$C_K C_{Cl} = \text{Konst.}$$

also das Konzentrationsprodukt von Kalium- und Chlorionen ist konstant und die betreffende Konstante ist durch die Konzentration der an ClK allein gesättigten Lösung gegeben als $C_K^0 C_{Cl}^0 =$

OA^2 , indem eine fast vollständige Ionenspaltung angenommen wird und also die Konzentration des Salzes derjenigen der Ionen entspricht.

Ebenso geht von B eine Kurve aus, welche Sättigung an $ClNa$ bei steigender ClK -Konzentration darstellt.

Beide Kurven treffen sich in einem Punkte P , welcher Sättigung an ClK wie an $ClNa$ darstellt und dessen Ordinaten Pa und Pb demnach folgende beide Gleichungen vereinigen:

$$Pa(Pa + Pb) = OB^2 \quad \text{und} \quad Pb(Pa + Pb) = OA^2,$$

woraus

$$(Pa + Pb)^2 = OB^2 + OA^2$$

entsteht.

Eine einfache Konstruktion ergibt also P . Man verbindet B und A (Fig. 51 a. v. S.) und hat

$$AB = Pa + Pb.$$

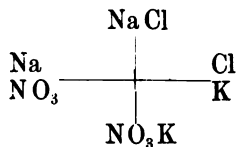
Eine Senkrechte OC auf BA teilt dann AB in Stücke, die Pa und Pb entsprechen, indem:

$$CB:BO = BO:BA,$$

also

$$CB = \frac{OB^2}{BA} = \frac{OB^2}{Pa + Pb} = Pa.$$

In dritter Linie handelt es sich um die Möglichkeit dreier Salze und, mit Löwenherz (S. 92), thut man dann wohl am besten, die vier paarweisen Salzkombinationen mit gleichem Ion, die sich ergeben, falls die Salze in folgender Weise angeordnet werden:



je in einer Ebene aufzutragen auf Achsenpaaren, die nicht, wie oben, einen Winkel von 90° , sondern von 60° bilden. Somit bilden die Achsen, auf denen resp. $ClNa$, ClK , NO_3K und NO_3Na aufgetragen werden, die Kanten eines Oktaeders, in deren Flächen die paarweisen Salzkombinationen dargestellt sind.

Es sei hinzugefügt, dass diese graphische Darstellungsweise auf eine Anwendung des doch immerhin mehr durchsichtigen

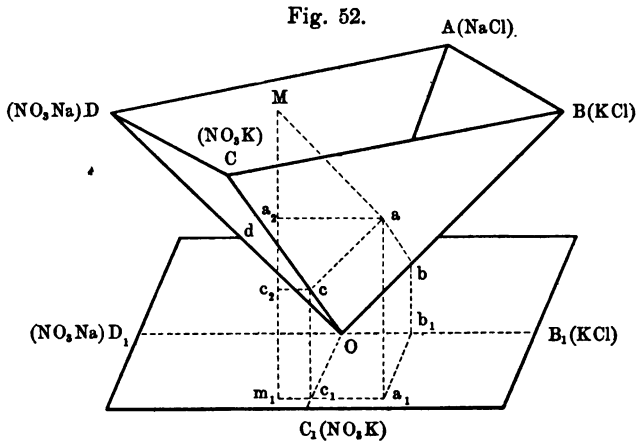
rechtwinkligen Koordinatensystems zurückzuführen ist. Haben wir eine Lösung, die z. B. auf 1000 Wassermolekülen Mengen von den nachfolgenden Salzen enthält, die (in Molekülen oder Äquivalenten) durch die Linien in Fig. 52 angegeben sind:

$$\begin{array}{ll} \text{KCl} & Ob \\ \text{NO}_3\text{K} & Oc \\ \text{NO}_3\text{Na} & Od = aM, \end{array}$$

so wird die betreffende Zusammensetzung durch Punkt M dargestellt, indem:

$$ca // Ob \quad ab // Oc \quad aM // Od.$$

Dieselbe Lage erhält man aber auch, falls man in der horizon-



talene Ebene zwei Achsen OB_1 und OC_1 annimmt und eine dritte vertikal in O . Wir haben dann:

$$\text{KCl auf } OB_1 \text{ als } Ob_1 = \frac{1}{2} Ob \sqrt{2} \text{ aufzutragen;}$$

$$\text{NO}_3\text{K „ } OC_1 \text{ „ } Oc_1 = \frac{1}{2} Oc \sqrt{2},$$

$$\text{NO}_3\text{Na // } OD_1 \text{ „ } a_1m_1 = \frac{1}{2} aM\sqrt{2} = \frac{1}{2} Od\sqrt{2}$$

und schließlich vertikal:

$$m_1M = Ma_2 + a_2c_2 + c_2m_1,$$

wo

$$Ma_2 = \frac{1}{2} Ma\sqrt{2} = \frac{1}{2} Od\sqrt{2}; a_2c_2 = \frac{1}{2} ac\sqrt{2} = \frac{1}{2} Ob\sqrt{2}$$

$$c_2m_1 = c_2c_1 = \frac{1}{2} Oc\sqrt{2},$$

also

$$m_1M = \frac{1}{2} (Od + Ob + Oc)\sqrt{2}.$$

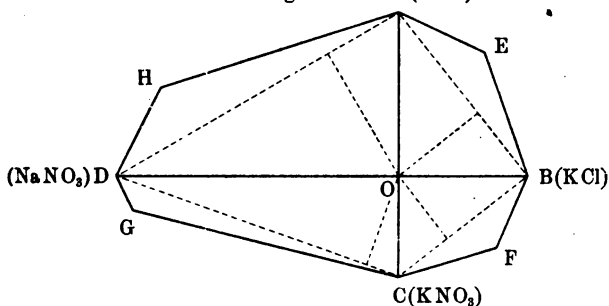
Bei Wahl der geeigneten Einheit, indem man sämtliche frühere Strecken mit $\frac{1}{2}\sqrt{2}$ multipliziert, läßt sich also Löwenherz' Darstellungsweise auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem zurückführen, indem auf den zwei in der Horizontalebene gelegenen Achsen die in Molekülen (Äquivalenten) ausgedrückten Mengen der einzelnen Salze aufgetragen werden und auf der vertikalen Achse die Summe dieser Mengen.

Zur Anwendung seien jetzt die auf die Salze ClNa , ClK , NO_3K und NO_3Na bei 25° bezüglichen Daten zusammengestellt:

NaCl	100 H_2O	11,1 ClNa	$C_{\text{ClNa}} = 11,1$
KCl	"	8,7 ClK	$C_{\text{ClK}} = 8,7$
KNO_3	"	6,8 NO_3K	$C_{\text{NO}_3\text{K}} = 6,8$
NaNO_3	"	19,3 NO_3Na	$C_{\text{NO}_3\text{Na}} = 19,3$

Die betreffenden Werte sind dann auf die Achsen der horizontalen Ebene OA , OB , OC und OD auszumessen. Die Sätti-

Fig. 53. A(NaCl)



gung an der Kombination zweier gleichioniger Salze führt dann durch eine Konstruktion nach S. 161 zu den nachfolgenden Punkten,

NaCl, KCl	<i>E</i>
KCl, KNO_3	<i>F</i>
$\text{KNO}_3, \text{NaNO}_3$	<i>G</i>
$\text{NaNO}_3, \text{NaCl}$	<i>H</i>

Wir haben schliesslich noch die an drei Salzen gesättigten Lösungen zu betrachten und können von vornherein als mögliche Kombinationen aufstellen:

$\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{KNO}_3$ (1)	$\text{NaCl}, \text{KNO}_3, \text{NaNO}_3$... (2)
$\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{NaNO}_3$ (3)	und $\text{KCl}, \text{KNO}_3, \text{NaNO}_3$... (4)

Die gleichzeitige Möglichkeit von NO_3K , ClNa (1) oder (2) einerseits und deren reciprokem System NO_3Na , ClK (3) oder (4) andererseits ist jedoch nur bei einer ganz bestimmten Temperatur möglich, indem, falls die vier Salze NO_3K , ClNa , NO_3Na und KCl nebeneinander stabil existieren können, sie es auch in Berührung mit irgend einer Lösung thun müssen, die an ihnen allen gesättigt ist. Dann aber haben wir die Bedingungen:

Sättigung an NO_3K	$C_{\text{NO}_3} C_{\text{K}}$	$C_{\text{NO}_3\text{K}}^2$
" " ClNa	$C_{\text{Cl}} C_{\text{Na}}$	C_{ClNa}^2
" " NO_3Na	$C_{\text{NO}_3} C_{\text{Na}}$	$C_{\text{NO}_3\text{Na}}^2$
" " ClK	$C_{\text{Cl}} C_{\text{K}}$	C_{ClK}^2

woraus folgt, daß nur bei der Temperatur, für welche:

$$C_{\text{NO}_3\text{K}} C_{\text{ClNa}} = C_{\text{NO}_3\text{Na}} C_{\text{ClK}}$$

die beiden reciproken Salzsysteme möglich sind. Nun ist aber nach obigem bei 25° :

$$C_{\text{NO}_3\text{K}} C_{\text{ClNa}} = 6,8 \times 11,1 = 75,48,$$

während

$$C_{\text{NO}_3\text{Na}} C_{\text{ClK}} = 19,3 \times 8,7 = 167,91.$$

Es wird sich also eines der beiden Systeme in das reciproke umwandeln, und zwar wird dasjenige mit dem größten Konzentrationsprodukt, hier $C_{\text{NO}_3\text{Na}}$ und C_{ClK} , sich dem anderen gegenüber als instabil zeigen. Beim Vergleich z. B. der beiden Lösungen:

NaCl , KCl , KNO_3 (1) und NaCl , KCl , NaNO_3 (3),

welche an den betreffenden reciproken Salzpaaren NaCl , KNO_3 und KCl , NO_3Na überdies auch an resp. KCl und NaCl gesättigt sind, ist:

$$(3) C_{\text{Na}} C_{\text{Cl}} = C_{\text{NaCl}}^2 \quad C_{\text{K}} C_{\text{Cl}} = C_{\text{KCl}}^2 \quad C_{\text{Na}} C_{\text{NO}_3} = C_{\text{NaNO}_3}^2,$$

also

$$C_{\text{NO}_3} \cdot C_{\text{K}} = \frac{C_{\text{KCl}}^2 C_{\text{NaNO}_3}^2}{C_{\text{NaCl}}^2},$$

aber in (1) ist

$$C'_{\text{NO}_3} \cdot C'_{\text{K}} = \frac{C_{\text{KNO}_3}^2 C_{\text{NaCl}}^2}{C_{\text{NaCl}}^2},$$

indem nun

$$C_{\text{KCl}} C_{\text{NaNO}_3} > C_{\text{KNO}_3} C_{\text{NaCl}},$$

ist

$$C_{\text{NO}_3} \cdot C_{\text{K}} > C'_{\text{NO}_3} \cdot C'_{\text{K}}.$$

Dem entsprechend ist die Lösung von (3), gesättigt an NaCl, KCl und NaNO₃, an KNO₃ übersättigt. Zu berücksichtigen und graphisch darzustellen sind also nunmehr nur die Möglichkeiten:

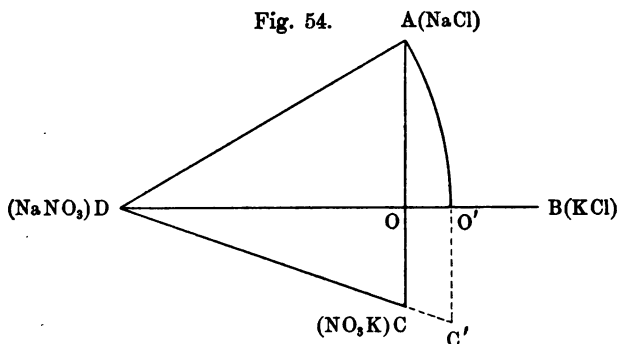


deren vier Ionenkonzentrationen, z. B. im letzten Fall durch die Bedingungen:

$$C_{\text{NO}_3} C_{\text{K}} = C_{\text{NaNO}_3}^2 \quad C_{\text{Na}} C_{\text{Cl}} = C_{\text{NaCl}}^2 \quad C_{\text{Na}} C_{\text{NO}_3} = C_{\text{NaNO}_3}^2 \\ \text{und} \quad C_{\text{NO}_3} + C_{\text{Cl}} = C_{\text{Na}} + C_{\text{K}}$$

festgelegt sind.

Auch hier läßt sich die betreffende Aufgabe rechnerisch und graphisch in folgender Weise lösen.



Wir haben:

$$(C_{\text{Na}} + C_{\text{K}}) C_{\text{Na}} = (C_{\text{NO}_3} + C_{\text{Cl}}) C_{\text{Na}} = C_{\text{NaNO}_3}^2 + C_{\text{ClNa}}^2 \\ 1 + \frac{C_{\text{K}}}{C_{\text{Na}}} = 1 + \frac{C_{\text{NO}_3} \cdot C_{\text{K}}}{C_{\text{NO}_3} \cdot C_{\text{Na}}} = 1 + \frac{C_{\text{NaNO}_3}^2}{C_{\text{NaNO}_3}^2},$$

also

$$(C_{\text{Na}} + C_{\text{K}})^2 = \frac{(C_{\text{NaNO}_3}^2 + C_{\text{ClNa}}^2)(C_{\text{NaNO}_3}^2 + C_{\text{NaNO}_3}^2)}{C_{\text{NaNO}_3}^2},$$

somit in der Fig. 54:

$$(C_{\text{Na}} + C_{\text{K}})^2 = \frac{AD^2 \cdot CD^2}{OD^2}$$

oder

$$(C_{\text{Na}} + C_{\text{K}}) : AD = CD : OD,$$

woraus $C_{\text{Na}} + C_{\text{K}}$ sich als DC' ergibt, indem:

$$DO' = AD.$$

Somit ist auch:

$$C_{\text{Cl}} + C_{\text{NO}_3} = DC'.$$

letzteres trifft zu und so wird

KCl	NO_3K	NaCl
$C_K - C_{\text{NO}_3}$	C_{NO_3}	C_{Na}

Auf dieser Grundlage ist in Fig. 56 Punkt K eingetragen, entsprechend der Sättigung an NO_3K , NaCl und NaNO_3 ; ebenso ist L bestimmt, entsprechend der Sättigung an NO_3K , NaCl und KCl.

Es sind jetzt noch in die untere Hälfte der Fig. 56, welche sich auf die horizontale Projektion bezieht, einige Löslichkeitskurven einzutragen, die wir einfachshalber geradlinig zeichnen wollen.

Gehen wir zunächst zur Umrandung der betreffenden Figur über, so ist:

- A — Sättigung an ClNa allein;
- AE — " " " bei steigendem ClK-Gehalt;
- E — " " " bei ClK;
- EB — " " ClK bei abnehmendem ClNa-Gehalt;
- B — " " " allein;
- BF — " " " bei steigendem KNO_3 -Gehalt;
- F — " " " und NO_3K ;
- FC — " " NO_3K bei abnehmendem ClK-Gehalt;
- C — " " " allein;
- CG — " " " bei steigendem NO_3Na -Gehalt;
- G — " " " und NO_3Na ;
- GD — " " NO_3Na bei abnehmendem NO_3K -Gehalt;
- D — " " " allein;
- DH — " " " bei steigendem NaCl-Gehalt;
- H — " " NO_3Na und NaCl;
- HA — " " NaCl bei abnehmendem NO_3Na -Gehalt.

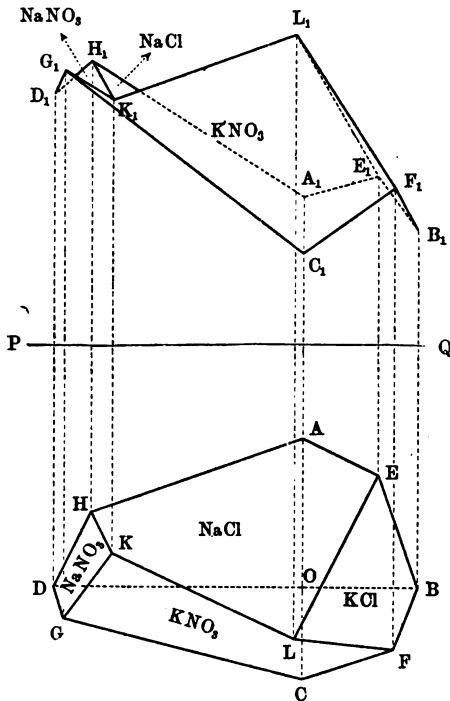
Dann sind K (Sättigung an NaCl, KNO_3 und NO_3Na)
und L (" " KCl, KNO_3 und ClK)

miteinander in Verbindung zu bringen durch eine Linie KL , die der Sättigung an NaCl und KNO_3 entspricht. Schließlich sind noch zu verbinden:

H , Sättigung an NO_3Na und NaCl allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an KNO_3 entspricht, mit K , wo Sättigung an NO_3K eintritt;

- E*, Sättigung an NaCl und KCl allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an KNO_3 entspricht, mit *L*, wo Sättigung an NO_3K eintritt;
F, Sättigung an KCl und KNO_3 allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an NaCl entspricht, mit *L*, wo Sättigung an NaCl eintritt;
G, Sättigung an KNO_3 und NaNO_3 allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt

Fig. 56.



an NaCl entspricht, mit *K*, wo Sättigung an NaCl eintritt.

Durch diese Umrandung und Teilungslinien wird das ganze Sättigungsfeld zerlegt, in vier Teile, die Sättigung an je einem Salz entsprechen; die Grenzlinien bedeuten Sättigung an zwei Salzen und wo sie in einem Punkte zusammen treffen, hat man Sättigung an drei Salzen.

Die beigelegte vertikale Projektion, obere Hälfte der Fig. 56, ist nach dem S. 163 klargelegten Princip konstruiert, laut dem auf der Vertikalachse die Summe der gelösten Molekülnzahlen aufzutragen sind.

II. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Beim Vergleich des Gebietes der Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem vorigen der Gleichgewichtserscheinungen tritt als Hauptdifferenz ein neuer Faktor, die Zeit, auf. Dieser Umstand in Verbindung mit der Thatsache, daß die Thermodynamik keine direkte Lösung der Probleme herbeizuführen vermag, bei denen die Zeit eine Rolle spielt, bringt es mit sich, daß hier die Erkenntnis bedeutend weniger fortgeschritten ist, als auf dem früher betrachteten Gebiete. Die betreffende Lehre beherrscht bis dahin nur die direkt oder schliesslich eintretenden Endzustände, resp. Gleichgewichtslagen.

In Übereinstimmung hiermit ist für die Reaktionsgeschwindigkeit eine etwas andere Behandlungsweise gewählt. Liefs sich bei Behandlung des Gleichgewichtes die Gesamtheit der Erscheinungen im Anschluß an schon festgestellte oder sehr wahrscheinlich gemachte Gesetzmäßigkeiten darstellen, so ist jetzt eine Teilung vorzunehmen. Einerseits sind diejenigen Ergebnisse erwähnt, die sich schon im wesentlichen rechnerisch verfolgen lassen; daneben steht aber ein umfassendes Material, das sich noch keinem einheitlichen Gesichtspunkte unterordnen läßt. Davon ist dasjenige gewählt, was principiell wichtig erschien und, soweit sich dies beurteilen läßt, im nicht zu entfernten Zusammenhange steht mit demjenigen, dessen Gesetze schon klargelegt sind. Die zwei folgenden Hauptparagraphen werden also als Basis der Einteilung dienen:

- §. 1. Gesetzmäßigkeiten auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit.
- §. 2. Empirisches aus der Geschwindigkeitslehre.

§. 1. Gesetzmäßigkeiten auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich in deren Gesetzmäßigkeiten, soweit dieselben bekannt sind, von zwei Gesichtspunkten aus betrachten.

Zunächst bieten sich Anhaltspunkte an die Thermodynamik, indem die die Geschwindigkeit beherrschenden Gesetze derart sein müssen, daß sie mit dem das schließlich eintretende Gleichgewicht beherrschenden Gesetze im Einklang sind. In zweiter Linie lassen sich aber auch auf Grund einfacher kinetischer Auffassungen Gesetzmäßigkeiten vermuten, die bis dahin eine durchwegs gute experimentelle Bestätigung fanden. Nach einander seien also vorgeführt:

- A. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.
- B. Reaktionskinetik.

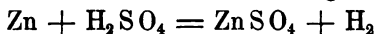
A. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.

Die Thatsache, daß eine Reaktion zu deren Vollziehung Zeit bedarf, schließt in sich, daß neben der dieselbe bewirkenden Ursache, die wir als „treibende Kraft“, „Affinität“ bezeichnen wollen, eine „Hemmung“ ins Spiel kommt. Beide sind also getrennt zu betrachten, und dann läßt sich von vornherein aussagen, daß die Natur dieser „Hemmung“ eine äußerst verschiedenartige sein kann, wogegen die „treibende Kraft“ bei gegebenem Körperzustande eine ganz bestimmte ist. Die „Hemmung“ kann z. B. schon durch stoffliche Entfernung der aufeinander wirkenden Körper bedingt sein, oder durch die Viskosität des Mediums, in dem die Reaktion stattfinden soll. Die „treibende Kraft“ hängt aber mit dem jeweiligen Zustande vom Körper oder Körpersystem und dem Wege, der zum schließlich eintretenden Gleichgewichtszustande führt, zusammen, und läßt sich also aus allgemeinen Gesichtspunkten erörtern, was jetzt in erster Linie geschehen soll.

1. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Mechanische Affinitätsmessung.

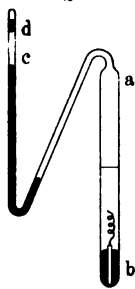
Um die eine Reaktion veranlassende „treibende Kraft“ zu messen, ist im allgemeinen die Anwendung einer meßbaren Gegenkraft geeignet, die man allmählich vergrößern kann, bis sie die Reaktion eben hemmt, während sie bei weiterem Ansteigen die Umwandlung im entgegengesetzten Sinne bewirkt. Ist die Umwandlung von Volumvergrößerung begleitet, so kann eine derartige Gegenkraft ein äußerer Druck sein, und erlaubt also die „treibende Kraft“, „Affinität“, mechanisch zu messen.

Auf Reaktionen, die von Gasentwicklung begleitet sind, lenkt sich dann wohl die Aufmerksamkeit in erster Linie, und so sei zunächst Einiges aus der Arbeit von Tammann und Nernst¹⁾ angeführt, wobei die Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung:



durch einen meßbaren Druck besiegt wird. Der Apparat bestand aus einer starkwandigen Glasröhre *ab* (Fig. 57) von etwa 1 cm

innerer Weite und etwa 20 cm Länge, an welche ein geschlossenes, von einer Kapillare gebildetes Luftmanometer angesetzt war. Die Füllung geschah in folgender Weise. Nachdem das Manometer mit trockener Luft gefüllt und mit Quecksilber beschickt war, wurde in den in umgekehrter Stellung befindlichen Apparat durch *b* das Zink, eine zum Bedecken desselben erforderliche Menge Chloroform, ein Glasstäbchen und schließlich die verdünnte Schwefelsäure eingeführt, da das Metall vor dem Angriff



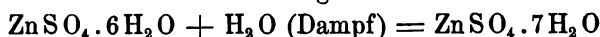
seitens der Säure durch das Chloroform geschützt war, konnte keine Wasserstoffentwicklung stattfinden und das Abschmelzen bei *b* unter möglichster Vermeidung eines schädlichen Luftvolumens erfolgen. Drehte man den Apparat hingegen um, so fiel das schwere Chloroform nach unten, während das Zink durch

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 9, 1.

das Glasstäbchen oberhalb des Chloroforms und innerhalb der Lösung getragen wurde; es entwickelte sich Wasserstoff mit immer steigendem Drucke, der an dem Luftmanometer abgelesen wurde. Die Genauigkeit der Ablesung wurde übrigens sehr vergrößert, indem das zu messende Luftvolumen *cd* beiderseits von Quecksilberfäden abgeschlossen war, deren Differenz sich leicht auf 0,1 mm bestimmen liefs. Die Länge des abgeschlossenen Luftvolumens betrug bei Barometerdruck meistens gegen 40 cm.

So wurde u. a. gefunden, daß ein Druck von 18 Atmosphären die weitere Wasserstoffentwicklung hemmt in einer 0,13 normalen Schwefelsäure, die mit Zink in Berührung und 1,3 normal an Zinksulfat war. Und daß ein höherer Wasserstoffdruck entgegengesetztes, also Ausfällen von Metall bewirkt, zeigte sich beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, als nach vorübergehendem Erwärmen der Wasserstoffdruck etwas vergrößert war.

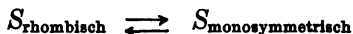
Analog, aber einfacher sind die Umstände bei einem krystallwasserhaltigen Salze. Wenn z. B. Frowein (S. 52) fand, daß Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bei 18° eine Maximaltension von 8,406 mm aufweist, entspricht dies der Thatsache, daß ein höherer Achsendruck die Rückverwandlung:



bewirkt; ein kleinerer dagegen den Zerfall weiter gehen läßt.

In den vorigen Fällen handelt es sich zwar um einen Druck, der schließlich die Reaktion hemmt und zurückdrängt, nur ist es nicht der einfach mechanische Druck, der wirksam ist. Ein entsprechender Luftdruck, z. B. von 18 Atmosphären, würde im ersterwähnten Falle die Wirkung von Zink auf Schwefelsäure nicht hemmen. Was hier entgegenwirkt und sich auch als Druck äußert, ist eine bestimmte Wasserstoffkonzentration, wie eine bestimmte Wasserdampfkonzentration bei den Hydraten. Und so wenden wir uns in dritter Linie zu denjenigen Fällen, die für das Messen der treibenden Kraft speciell geeignet sind, und wo ein Druck, gleichgültig, ob er vom Wasserstoff oder von einem Kolben ausgeübt wird, die Reaktion hemmt, resp. zurücktreibt. Es handelt sich dann um die in sogen. kondensierten Systemen ohne jede Gasentwicklung vor sich gehenden Umwandlungs-

erscheinungen, wie dieselben z. B. (S. 18) für den Schwefel beschrieben wurden, und die bekanntlich darauf hinauskommen, daß je nach der Temperatur im Gleichgewicht:



eine totale Verwandlung im einen oder im anderen Sinne stattfindet, und zwar derart, daß oberhalb 95,6°, d. h. der sogen. Umwandlungstemperatur, monosymmetrischer Schwefel entsteht. Diese Verwandlung läßt sich jedoch, wie S. 18 erwähnt, durch Anwendung eines bestimmten Druckes hemmen und durch einen noch höheren Druck in entgegengesetzte Richtung führen und, was für unseren jetzigen Zweck wesentlich ist, dieser Druck (p in Kilogramm pro Millimetet), welcher also gerade die „treibende Kraft“ im Gleichgewicht hält, steht in einfacher Beziehung zu anderen Größen, wie es die Gleichung auf S. 18 angiebt:

$$Avdp = q \frac{dt}{P}.$$

Darin ist v die Volumvermehrung (in Kubikm.) bei Umwandlung von rhombischen in monosymmetrischen Schwefel, q die dabei absorbierte Wärme, P ist die absolute Umwandlungstemperatur und die Gleichung sagt aus, daß bei einer Temperatur, die um dt die Umwandlungstemperatur übersteigt, ein Druck von dp (Kilogramm pro Quadratm.) die Umwandlung gerade zurückhält.

Die Gleichung, eine direkte Folge, oder vielmehr Ausdruck des zweiten Hauptsatzes (wie S. 18 erörtert), ist wiederholt geprüft worden. Zunächst entspricht sie vollständig dem Gesetz, welches auch die Schmelzpunktverschiebung durch Druck beherrscht, q ist hier die latente Schmelzwärme, v die Volumvermehrung beim Schmelzen. Von Reicher wurde dann obiger Ausdruck beim Schwefel experimentell bestätigt, während ihn Mallard und Le Chatelier¹⁾ für die Umwandlung des Jodsilbers, das bei 146° von hexagonal zu regulär wird, verifizierten. Endlich hat auch Roozeboom²⁾ für die Schmelzung des Hydrats $\text{BrH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ Journ. de phys. [2] 4, 305. — ²⁾ Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 5, 358.

bei $-11,3^{\circ}$, welche wohl im chemischen Zerfall ihren Grund hat, diese Gleichung bestätigt.

Diese thermodynamisch begründete und experimentell bestätigte Gleichung läßt sich nun aber zur Beantwortung unserer Frage nach der treibenden Kraft anwenden. Sie bestimmt nicht nur die Kraft oder den Druck, welche eine Umwandlung noch eben besiegen kann, oder diejenige, welche die Umwandlung gerade hemmt und zurückdrängt, sondern sie zeigt auch, und dabei gestaltet sich die Formulierung einfacher, wie groß die Arbeit ist, welche die Umwandlung leisten kann. Dieselbe ist bei dt oberhalb der Umwandlungstemperatur:

$vd p$ in Kilogrammmetern oder $Av dp$ in Kalorien, drücken wir dieselbe durch dE aus, also

$$dE = Av dp,$$

so wird:

$$dE + q \frac{dt}{P}.$$

Diese Arbeit dE hat nun aber noch eine etwas allgemeinere Bedeutung; diese Arbeit war diejenige, welche die Umwandlung leistet, falls sie den Grenzegendruck besiegt, den Druck also, den sie noch gerade oder eben nicht mehr bewältigen kann. Unter diesen Umständen findet aber die Umwandlung umkehrbar „reversibel“ statt, und so wird dE die konstante, völlig bestimmte Größe, welche die Umwandlung bei gegebener Temperatur im Maximum als Arbeit leisten kann, ob nun die Gegenwirkung ein Druck oder etwas anderes ist und wie auch die Reaktion vor sich geht. Denn, denken wir uns, daß die Reaktion in anderer Weise stattfindet, indem man z. B. zunächst den Schwefel löst und dann in anderer Form auskrystallisieren läßt, auch irgend eine Maximalgegenwirkung in den Weg gelegt, die also noch gerade besiegt wird und wobei die Umwandlung demnach ebenfalls umkehrbar vor sich geht. Könnte nun in dieser Weise eine andere Arbeitsmenge $dE \pm \Delta$ gewonnen werden, so würde sich ein umkehrbarer Kreisprozeß bei konstanter Temperatur ausführen lassen, mit einem Arbeitsgewinn $\pm \Delta$, indem

das eine Mal $dE \pm \Delta$ gewonnen und bei der Rückverwandlung dE verloren geht. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, nach welcher die gebildete Arbeitsmenge dem Temperaturfall dt proportional ist, schließt aber Arbeitsbildung oder Aufwand in diesen Fällen aus; sie macht also Δ unbedingt zu Null und damit dE konstant, wodurch die anfangs betonte Bestimmtheit in der „treibenden Kraft“ ihre schärfere Formulierung erhält. Das Spiel der Affinitäten vermag in einem gegebenen Körper oder Körpersystem eine ganz bestimmte Arbeit zu leisten, bis zum Eintritt des Gleichgewichtes, eine Arbeit, die sich in bestimmten Fällen einfach ausdrücken läßt und zur treibenden Kraft in einfacher Beziehung steht, wenigstens in denjenigen Fällen, wo, wie gerade bei den Umwandlungserscheinungen, von Augenblick zu Augenblick dasselbe stattfindet und also die treibende Kraft während des ganzen Prozesses sich nicht ändert.

Da hierdurch die obige Gleichung eine mehr allgemeine Bedeutung bekommt, sei deren Inhalt vermittelt einer graphischen Darstellung durchsichtiger gemacht. Nehmen wir einfachshalber an, daß q sich mit der Temperatur nicht ändert, so ergibt die Integration von:

$$PdE = qdt$$

$$PE = qt + \text{Konst.},$$

wo für $t = 0$, auch $E = 0$, also:

$$PE = qt \quad \text{oder} \quad E = q \frac{t}{P}.$$

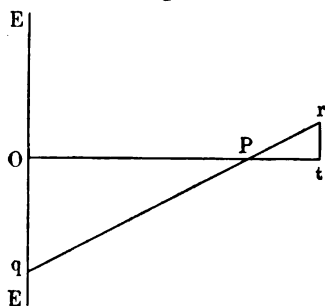
Hier ist E die Arbeit, welche bei t° oberhalb der Umwandlungstemperatur geleistet werden kann.

Tragen wir also auf zwei Achsen OE und Ot (Fig. 58) resp. $Oq = q$ und $OP = P$ auf, so ist die Gerade qP in deren Fortsetzung Pr Ausdruck der Arbeit, welche die Bildung des monosymmetrischen Schwefels oberhalb $95,6^\circ$ erzeugen kann. Diese Arbeit ist z. B. tr bei einer Temperatur $Pt = t$ oberhalb $95,6^\circ$. Die graphische Darstellung gewährt nun aber auch einen Einblick in die Konsequenzen der obigen Gleichung, die durch das Experiment nicht so leicht nachzuweisen sind und die mit dem Zeichenumkehr in P zusammenhängen. Unterhalb P kehrt das Zeichen

von E um, d. h. die Verwandlung in *rhombischen* Schwefel kann jetzt Arbeit leisten; deren Menge ist durch die Gerade qP gegeben; aber da jetzt Kontraktion eintritt, kann durch angewandten Druck diese Arbeit nicht zur Geltung kommen. Zu deren Erhaltung wäre also ein anderer Mechanismus auszudenken, aber der zu erhaltende Betrag liegt nach Obigem fest.

Kehren wir jetzt mit der Fig. 58 zu den Reaktionsgeschwindigkeiten zurück, so liegt eine leicht ersichtliche Beziehung vor:

Fig. 58.



Ist die Arbeit, welche die Reaktion leisten kann, Null, wie bei $95,6^\circ$ in P , so ist auch die Geschwindigkeit Null; eine Umkehrung im Zeichen dieser ArbeitsgröÙe geht mit einer Umkehr im Zeichen der Geschwindigkeit Hand in Hand: während oberhalb $95,6^\circ$ monosymmetrischer aus rhombischem Schwefel entsteht, findet unterhalb Umgekehrtes statt.

Zusammenfassend geht also die Reaktion in der Richtung einer möglichen Arbeitsleistung vor sich ¹⁾. Beurteilen wir auch noch, inwiefern die Wärmeentwicklung den Sinn, in dem die Reaktion vor sich geht, beherrscht, so sehen wir, daß nur unterhalb $95,6^\circ$ der Vorgang so stattfindet, daß sie Wärme erzeugt, oberhalb $95,6^\circ$ aber umgekehrt.

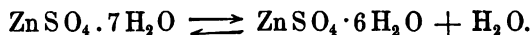
Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist hiermit wenigstens so viel erreicht, daß in der Maximalarbeit E , welche die Reaktion leisten kann, eine FundamentalgröÙe vorliegt, mit deren Zeichen und Nullwerden die Geschwindigkeit gleichen Schritt hält.

Um über die GeschwindigkeitsgröÙe etwas aussagen zu können, ist jedoch Mitberücksichtigung der „hemmenden Wirkung“ notwendig, was auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre schon mit einigem Erfolg geschehen kann.

¹⁾ Wie schon oben betont, ist das Zeichen der totalen Arbeit nur bedingend für dasjenige der treibenden Kraft, falls der Vorgang von Anfang bis Ende derselbe bleibt.

2. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Elektrische Affinitätsmessung¹⁾.

Bei Betrachtung der Elektrizitätsentwicklung, welche eine Reaktion veranlassen kann, können wir bei den eben besprochenen Umwandlungserscheinungen bleiben, da es eben in letzter Zeit²⁾ gelungen ist, die dabei frei werdende Arbeit auf elektrischem Wege zu messen. Zunächst sei bemerkt, daß die elektromotorische Kraft, welche eine Umwandlung erzeugt, der „treibenden Kraft“ in dem Sinne entspricht, daß eine gleiche und entgegengesetzte elektromotorische Kraft die Umwandlung vollkommen hemmt, indem dann die Stromintensität nach dem Ohmschen Gesetz $= 0$ wird und also nach Faraday die den Strom begleitende und verursachende Reaktion aufhört; eine grössere elektromotorische Kraft würde die Reaktion im umgekehrten Sinne vor sich gehen lassen, falls nur in den Elektroden die Produkte vorhanden sind, wie sie sich beim Stattfinden der Umwandlung bilden. Elektromotorische Kraft ist also bei Reaktionen, die Elektrizität erzeugen, vollkommen vergleichbar mit Druck bei denjenigen, die von Volumzunahme begleitet sind, und die von einer gegebenen Reaktion erzeugte elektromotorische Kraft entspricht gerade dem Grenzgedruck. Verfolgen wir jetzt, wie eine oberhalb und unterhalb bestimmter Temperatur im entgegengesetzten Sinne stattfindende Umwandlung derart geleitet werden kann, daß sie notwendig mit einer Elektrizitätsentwicklung Hand in Hand geht, und wählen wir dazu die an die Temperaturgrenze 39° gebundene Zersetzung und Rückbildung von Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) entsprechend dem Symbol:

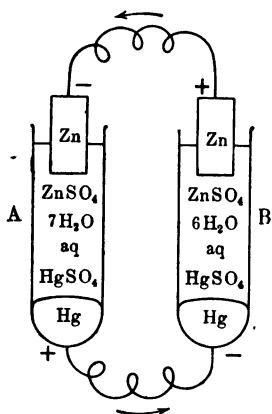


Zwei Glassgefäße *A* und *B*, Fig. 59, sind dann zu verwenden, von denen jedes ein Elektrodenpaar enthält; die eine,

¹⁾ Siehe Ostwald, Das Chemometer, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 399. — ²⁾ Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 53; Cohen und Bredig, l. c. 14, 535; Cohen, Bredig und van't Hoff, l. c. 16, 453; Baur, l. c. 18, 180; Dorn und Völlmer, Wied. Ann. 60, 468.

obere Elektrode ist ein Stück metallisches Zink, die andere, untere, Quecksilber mit Merkurosulfat überschichtet. Das eine Gefäß *A* enthält dann angefeuchtetes $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; das andere *B* dagegen angefeuchtetes $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wiewohl nur bei 39°

Fig. 59.



beide Hydrate im angefeuchteten Zustande stabil sind, läßt sich dennoch unter Vorsichtsmafsregeln, denjenigen entsprechend, welche beim Arbeiten mit übersättigten Lösungen innezuhalten sind, also Verschluss (mit Siegelack) der beiden Gefäße nach oben, auch bei anderen Temperaturen als 39° mit den beiden Systemen arbeiten. Zur Darstellung des Hexahydrats in *B* ist dann einfach eine genügend lange Erwärmung dieses Gefäßes oberhalb 39° notwendig. Das Ganze wird nun in den Thermostaten gestellt und in der Umgebung von

39° beobachtet. Es tritt dann in den beiden Gefäßen Sättigung an resp. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein, welches Eintreten durch Rühren mit nicht in der Zeichnung Fig. 59 angegebenem Rührer beschleunigt werden kann. Dabei stellt sich das S. 58 beschriebene Verhalten ein: die Lösung der stabilen Modifikation ist die verdünntere, also unterhalb 39° die von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in *A*, oberhalb 39° die von $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in *B*. Bei 39° sind beide Lösungen gleich. Diese Differenz gleicht sich nun elektrisch aus, indem die konzentriertere Lösung, sagen wir in *B* also unterhalb 39° , ihr Salz als Ionen abgibt, das Zink am Zinkstück, das SO_4 am Quecksilber, unter Bildung von Merkurosulfat; das Zink in *B* wird also positiv geladen, das Quecksilber negativ. Umgekehrtes findet in *A* statt: unter Abgabe von Zink als positive Ionen bekommt das Zink eine negative Ladung, unter Abgabe von SO_4 als negative Ionen aus Merkurosulfat wird das Quecksilber durch Aufnahme von positiv geladenen Quecksilberionen positiv. Durch einen Strom im Sinne der in Fig. 59 angegebenen Pfeile gleichen sich schließlich

die betreffenden Elektrizitätsmengen aus. Damit ist aber die Umwandlung:



verbunden, denn die Fortnahme des Zinksulfats aus der Lösung in *B* hat, da die Sättigung bestehen bleibt, Übergang in Lösung, also Verschwinden von $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zur Folge; während die Aufnahme von Zinksulfat durch die Lösung in *A* Ausscheidung von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ notwendig macht.

Wird nun die elektromotorische Kraft der Umwandlung begleitenden Stromes gemessen, und berechnet, wieviel Arbeit (dE) (in Kalorien ausgedrückt) in dieser Weise in elektrischer Form durch die Umwandlung einer gegebenen Zinksulfatmenge geleistet wird, so bekommt man:

$$dE = q \frac{dt}{P},$$

wo q die Wärme, welche bei der Umwandlung derselben Zinksulfatmenge erzeugt wird, P die absolute Umwandlungstemperatur, dt die Entfernung vom Umwandlungspunkt bedeuten. Die Fig. 58 (S. 177) giebt also auch von dieser elektrischen Arbeitsleistung eine graphische Darstellung, die auch der Ausdruck des experimentellen Befundes ist.

Für die Beziehung zur Reaktionsgeschwindigkeit hat nun aber der eben betrachtete Fall den Vorteil, daß nicht nur die „treibende Kraft“, „Affinität“, sich als elektromotorische Kraft berechnen und messen läßt, und dasselbe auch von der durch sie geleisteten Arbeit dE gilt, sondern es läßt sich auch die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion aus anderen Daten und Gesetzen feststellen.

Die berechenbare und bekannte elektromotorische Kraft erzeugt ja einen Strom, dessen Intensität durch das Ohmsche Gesetz feststeht:

$$I = \frac{E}{W};$$

hier ist W der Widerstand, äußerer und innerer. Der äußere Widerstand läßt sich aber beliebig klein machen, und so wird W eine Größe, die nur von den Elektroden, deren Entfernung

und der Beschaffenheit der Lösung abhängt, also nach bekannten Methoden meßbar ist.

Nach dem Faradayschen Gesetz findet dann bei bekannter Intensität in gegebener Zeit eine ganz bestimmte Zinksulfatausscheidung statt, was also eine berechenbare Reaktionsgeschwindigkeit in sich schließt. Hiermit ist wenigstens in einem speciellen Falle die Natur der anfangs (S. 171) erwähnten Hemmung, welche den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion bedingt, erörtert; sie hängt hier mit der Leitfähigkeit eines Elektrolyten zusammen, also mit der Geschwindigkeit, mit der im betreffenden Medium, unter Einfluß treibender, hier elektrischer Kräfte, die Bewegung erfolgt.

3. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht in nicht kondensierten Systemen (verdünnten Gasen oder Lösungen).

Im Vorhergehenden wurde der einfache Fall betrachtet, daß die Umwandlung eine vollständige ist und daß von Anfang bis zu Ende in qualitativer Hinsicht keine Änderung eintritt. Die treibende Kraft ist dann während der ganzen Umwandlungsperiode dieselbe und hängt also eng zusammen mit der Arbeit, welche die Umwandlung zu leisten vermag. In zweiter Linie handelt es sich jetzt um die Reaktionen, bei deren Stattfinden nicht nur eine quantitative, sondern auch eine qualitative Änderung, und zwar eine Konzentrationsänderung, stattfindet. Die „treibende Kraft“ ist jetzt von Augenblick zu Augenblick verschieden und kann schließlich unter Eintreten eines chemischen Gleichgewichtszustandes Null werden.

Wie die im Vorigen erörterten Fälle mit Schmelzen und Erstarren, und die dort besprochenen Geschwindigkeiten mit der Erstarrungsgeschwindigkeit vergleichbar waren, so hat man hieran die physikalische Erscheinung des Verdampfens anzuknüpfen, welche auch, entsprechend der eben erwähnten Änderung der „treibenden Kraft“, allmählich langsamer vor sich geht, bis das Gleichgewicht, hier bekanntlich erreicht, wenn der Dampfdruck bis zum Maximalwert ansteigt, eingetreten ist.

In diesen Fällen scheint die Geschwindigkeit von der Differenz von zwei Konzentrationsfunktionen der beiden sich ineinander verwandelnden Stoffzustände oder Systeme beherrscht zu werden; Funktionen, deren Gleichheit den eintretenden Gleichgewichtszustand bedingen. Die Geschwindigkeit ist der betreffenden Differenz proportional, falls keine sonstigen ändernden Faktoren während der Umwandlung auftreten¹⁾.

Bei dem Akt des Verdampfens liegt die Sache am einfachsten: Gleichgewicht ist eingetreten, falls die vom verdampfenden Körper ausgehende Maximaltension (P) der Tension des betreffenden Dampfes (p) gleich ist; die Geschwindigkeit des Verdampfens ist der Differenz dieser beiden Werte proportional, auf welcher Beziehung bekanntlich das Psychrometer von August beruht, also:

Gleichgewichtsbedingung $P = p$,

Verdampfungsgeschwindigkeit . . $k(P - p)$.

Eine ganz entsprechende Beziehung wurde von Noyes und Whitney²⁾ für die Lösungsgeschwindigkeit bei Benzoëssäure und Bleichlorid gefunden, indem dieselbe sich proportional der Differenz zwischen Sättigungskonzentration (C) und jeweilig vorhandener Konzentration (c) herausstellt:

Gleichgewichtsbedingung. $C = c$,

Lösungsgeschwindigkeit $k(C - c)$.

Diese Beziehungen entsprechen ganz denjenigen, welche bei chemischen Reaktionen, die zu einem Gleichgewicht führen, gefunden wurden.

Gehen wir von der S. 102 abgeleiteten Gleichgewichtsbedingung aus:

$$\Sigma n l C = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{C_2^{n_2'} C_2^{n_2''} \dots}{C_1^{n_1'} C_1^{n_1''} \dots} = K,$$

wo C sich auf die Konzentration der Körper, C_1 die vom ersten, C_2 die vom zweiten System beziehen; n auf die Molekülzahl,

¹⁾ Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 65, 66, 68. Guldberg und Waage, Journ. f. pr. Chem. 19, 83. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik 1897, S. 247. — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 689.

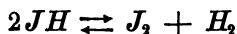
mit welcher diese Körper sich an der Reaktion beteiligen. Die Funktion der beiderseitigen Konzentrationen, deren Gleichheit das Gleichgewicht bedingt, ist dann:

Gleichgewichtsbedingung $K C_1^{n_1} C_1^{n_1'} \dots = C_2^{n_2} C_2^{n_2'} \dots$
und die Geschwindigkeit zeigt sich der Differenz proportional:

Reaktionsgeschwindigkeit $k(K C_1^{n_1} C_1^{n_1'} \dots = C_2^{n_2} C_2^{n_2'} \dots)$,
wie u. a. aus den jetzt zu beschreibenden Versuchen von Meyer und Bodenstein¹⁾ mit Jodwasserstoff hervorgeht. Nur ist zu berücksichtigen, daß diese Gleichung, wie die Gleichgewichtsbedingung, mit der sie zusammenhängt, bloß für genügende Verdünnung richtig sein kann.

Die schon von Hautefeuille²⁾ und eingehender von Le-moine³⁾ untersuchte teilweise Zersetzung des Jodwasserstoffs ist in neuerer Zeit das Ziel einer erschöpfenden Untersuchung seitens der oben genannten Autoren geworden. Diese letzteren Versuche, welche hier speciell zu benutzen sind, umfassen auch die doppelte hier verlangte Aufgabe: das Studium der Gleichgewichtserscheinung einerseits und dasjenige der Geschwindigkeit andererseits.

Die Untersuchungen, welche sich auf das Gleichgewicht beziehen, sind schon im wesentlichen auf S. 105 erwähnt. Wir entnehmen daraus, daß sich die obige Gleichung bestätigt fand. Dieselbe erhält für das in Rede stehende Gleichgewicht:



die einfache Form:

$$C_{J_2} C_{H_2} = K C_{JH}^2,$$

wo für 440° der Wert von K zu 0,02 gefunden wurde.

Es sei jetzt die Zersetzungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs hinzugezogen. Ein System von zusammenhängenden Glaskugeln, deren verbindende Rohrteile zum nachträglichen leichten Abschmelzen halbwegs kapillar verjüngt waren, wurde zunächst durch Wasserstoff von Luft befreit. Dies Gas spülte schon vor Eintritt in die Kugeln durch die wässerige Lösung von Jodwasserstoff (dargestellt aus den Elementen), welche nach Einstellen

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 56; 22, 1. — ²⁾ Compt. rend. 64, 608.

— ³⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [5] 12, 145.

des Wasserstoffstromes erhitzt wurde; das entwickelte Gas strömt dann über roten Phosphor und Phosphorpentoxyd in die Kugeln, bis sämtlicher Wasserstoff daraus verdrängt ist. Nach Abschmelzen werden die Kugeln während mehrerer Stunden in Schwefeldampf (440°) erhitzt, nach bekannten Zeitintervallen abgekühlt und untersucht. Die Geschwindigkeit, proportional der Differenz beider Glieder der obigen Gleichung nehmend, haben wir:

$$-\frac{dC_{JH}}{dt} = k(KC_{JH}^2 - C_{J_2}C_{H_2}).$$

Ist die anfangs vorhandene Menge JH 1 Grammolekül in V Liter; sind nach t Stunden x Grammoleküle verschwunden, so wird:

$$C_{JH} = \frac{1-x}{V}, \quad C_{J_2} = C_{H_2} = \frac{x}{2V},$$

und demnach:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{4V} \{4K(1-x)^2 - x^2\},$$

also:

$$\frac{dx}{4K(1-x)^2 - x^2} = \frac{k}{4V} dt,$$

und nach Integration

$$\frac{1}{2a} l \cdot \frac{a(1-x) + x}{a(1-x) - x} = \frac{kt}{4V} + \text{Konst.},$$

wo

$$a = 2\sqrt{K} = 2\sqrt{0,02} = 0,282;$$

für $t = 0$ ist $x = 0$, also:

$$\text{Konst.} = 0,$$

somit muß der Ausdruck

$$\frac{1}{t} \log \cdot \frac{1 + 2,55x}{1 - 4,55x}$$

während des Reaktionslaufes bei ungeändertem Volumen konstant sein.

Folgende Tabelle enthält die Versuchsdaten:

t (Stunden)	x	$\frac{1}{t} \log \cdot \frac{1 + 2,55x}{1 - 4,55x}$
5	0,0235	0,0149
15	0,0755	0,0171
60	0,19	0,0173

B. Reaktionskinetik.

Der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$k(C_2^{n_2'} C_2^{n_2''} \dots - K C_1^{n_1'} C_1^{n_1''} \dots)$$

bei Umwandlungen, die zu einem schließlichen Gleichgewichtszustande führen, läßt sich vereinfachen für den Fall, daß es sich um unbegrenzte oder scheinbar unbegrenzte Reaktionen handelt. Das Gleichgewicht entspricht dann dem gänzlichen Vorherrschen eines der beiden Systeme; wählen wir dazu dasjenige, dessen Konzentrationen durch C_1 dargestellt sind, so wird dies Vorherrschen im Endzustande bedingt durch einen äußerst geringen Wert von K ; das zweite Glied im obigen Ausdruck fällt damit fort und der Geschwindigkeitsausdruck wird:

$$k C^{n'} C^{m''} \dots$$

Derselbe sei jetzt auf spezielle Fälle angewandt und experimentell geprüft.

1. Die monomolekulare Reaktion.

(Zersetzung des Arsenwasserstoffs.)

Der einfachste Fall, den obiger Ausdruck in sich schließt, bezieht sich darauf, daß es sich nur um die Änderung einer einzigen Konzentration handelt, und auch der Wert des Exponenten n gleich eins ist. Wir haben dann den mathematischen Ausdruck:

$$-\frac{dC}{dt} = kC.$$

Chemisch umschrieben handelt es sich um denjenigen Fall, daß nur ein einziger Körper sich total oder nahezu total verwandelt durch eine Reaktion, die sich im einfachen Molekül abspielt, wie beim Zerfall von Arsenwasserstoff nach der Gleichung:

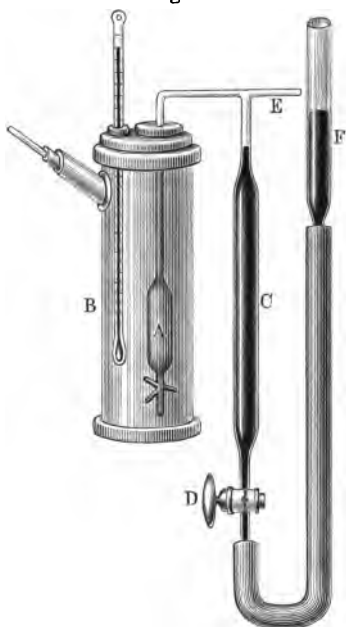


Die betreffende Umwandlung ist als monomolekular bezeichnet, und die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge ist nach obigem

Ausdruck der vorhandenen Menge proportional. Dasselbe liefs sich auch ohnehin bei einem derartigen Vorgange erwarten.

Der Apparat, der zur Feststellung des Reaktionsganges benutzt wurde, hatte ein Reservoir *A* (Fig. 60), in welches durch eine Kapillare *E*, nach Evakuieren, das Arsenwasserstoffgas eingeführt wird.

Fig. 60.



Vor der Lampe wird *E* dann zugeschmolzen. Die Bestimmung der Menge und der zersetzten Menge findet durch Messung des Druckes bei bekanntem Volumen und bekannter Temperatur statt. Dazu ist in *C* Quecksilber und, indem *A* neben das Thermometer in Wasser gestellt ist, wird der Hahn *D* geöffnet und durch Heben oder Senken von *F* das Quecksilberniveau in *C* auf eine markierte Höhe gebracht. Die Niveaudifferenz in *C* und *F* giebt dann, unter Berücksichtigung des Barometerstandes, den Druck des Gases in *A* bei bestimmten Volum- und Temperaturverhältnissen an.

Mit diesem steht aber die Menge des Arsenwasserstoffs in einfachem Zusammenhange. Da bei der Zersetzung zwei Moleküle des Gases drei Moleküle Wasserstoffgas neben festem Arsen bilden, so steigt der Druck durch die Zersetzung im Verhältniss von 2:3. Waren also Konzentration und Druck anfangs C_0 und P_0 , ist der Druck nach t auf P_t gestiegen, so hängt damit die Konzentration C_t des noch vorhandenen Arsenwasserstoffs in folgender Weise zusammen:

$$P_t = P_0 + \frac{1}{2} P_0 \frac{C_0 - C_t}{C_0},$$

also:

$$C_t = C_0 \left(3 - \frac{2P_t}{P_0} \right).$$

Wird nun die Grundgleichung integriert, so entsteht:

$$-lC_t = kt + \text{Konst.},$$

und für $t = 0$:

$$-lC_0 = \text{Konst.},$$

also:

$$l \frac{C_0}{C_t} = kt,$$

und demnach:

$$\frac{1}{t} l \frac{P_0}{3P_0 - 2P_t} = k.$$

Die folgende Tabelle enthält das Versuchsergebnis, erhalten beim Erhitzen in Diphenylamindampf (310°):

Zeit in Stunden	Druck in Millimetern	k
t	P	
0	784,84	—
3	878,5	0,0908
4	904,05	0,0905
5	928,02	0,0908
6	949,28	0,0905
7	969,08	0,0906
8	987,19	0,0906

Die chemische Bedeutung des gefundenen Wertes $k = 0,0906$ erhellt aus der Beziehung:

$$-\frac{dC}{Cdt} = k.$$

Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist derart, daß, falls man während einer Stunde die Arsenwasserstoffmenge konstant erhält, also durch Beifügung die umgewandelte Menge ersetzt, man bei 310° vom anfangs vorhandenen 0,0906, d. h. 9,06 Proz. zerlegt findet. Es sei hinzugefügt, daß der langsame Gang einer derartigen monomolekularen Reaktion beweist, daß nicht alle Moleküle eines Gases im selben Zustande sich befinden, sonst würde entweder keines zerfallen oder alle gleichzeitig. Dies Verhalten erinnert also an Maxwells Auffassung, daß in einem derartigen Gase sämtliche Temperaturen um den Mittelwert herum vertreten sind.

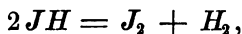
2. Die bimolekulare Reaktion.

Gehen wir jetzt schrittweise weiter, so handelt es sich zunächst um den Fall, daß eine einzige Konzentration sich ändert,

dafs jedoch der betreffende Körper eine Umwandlung erleidet, zu der das Zusammenwirken zweier Moleküle notwendig ist. Der Geschwindigkeitsausdruck wird dann:

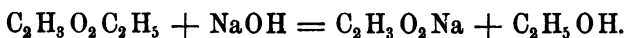
$$-\frac{dC}{dt} = kC^2.$$

Ein derartiger Fall scheint in der Zersetzung des Jodwasserstoffs vorzuliegen:



und S. 184 zeigte sich auch, dafs dann die Quadratform den Versuchen zu entsprechen scheint; nur verwickelt sich der Reaktionsgang dadurch, dafs es nicht bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffs kommt.

Ein zweiter Fall, in dem auch zwei Moleküle, jetzt aber verschiedener Körper, eine Rolle spielen, der also auch als bimolekular zu bezeichnen ist, liegt in der Verseifung, z. B. von Äthylacetat durch Natron, vor:



Da hier die beiden reagierenden Moleküle verschieden sind, treten in der Grundgleichung zwei Konzentrationen auf, C_I und C_{II} . Die Geschwindigkeit kann nach Belieben durch $-\frac{dC_I}{dt}$ oder $-\frac{dC_{II}}{dt}$ dargestellt werden, da die Abnahme von Natron und Äthylacetat Molekül für Molekül, also mit gleicher Geschwindigkeit, vor sich geht.

Die von Warder¹⁾, Reicher²⁾, Ostwald³⁾ und Arrhenius⁴⁾ ausgeführten Versuche bestehen darin, dafs z. B. $\frac{1}{20}$ Normal-Kali und $\frac{1}{20}$ Normal-Äthylacetat dargestellt werden. Die diese Flüssigkeiten enthaltenden Flaschen läfst man zur Vorwärmung (gut verschlossen) mehrere Stunden im Thermostaten stehen. Vor dem Versuche giefst man 50 ccm von jeder Flüssigkeit in eine vorgewärmte Flasche und schüttelt die Mischung gut. Bei der Beobachtung wurden 10 ccm dieser Versuchsflüssigkeit abgemessen

¹⁾ Berl. Ber. 14, 1361. — ²⁾ Liebigs Ann. 228, 257; 238, 276. —

³⁾ Journ. f. pr. Chem. [2] 35, 112. — ⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 110.

und dann möglichst kurz vor der Beobachtungszeit unter die Bürette gebracht. Vier Sekunden vor der Beobachtungszeit wurde der Büettenhahn geöffnet und man ließ Säure in starkem Strome zufließen, bis zur vollständigen Neutralisation etwa 10 Proz. fehlten. (Die nötige Menge konnte man nämlich vorher sehr gut auf 10 Proz. genau schätzen.) Das beschriebene Ausfließen forderte ziemlich genau acht Sekunden. In den folgenden 10 bis 15 Sekunden konnte man die zur vollständigen Neutralisation nötige Säure durch vorsichtiges Zusetzen sehr genau bestimmen. Auch kann man eine bekannte überschüssige Säuremenge ausfließen lassen und zurücktitrieren.

Die Benutzung der Versuchsdaten ergibt sich am besten aus der Reaktionsgleichung, beim Integrieren von:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k C_i C_{ii}$$

erhalten. Die Konzentration C_i ist der Alkalititer im gegebenen Augenblick; C_{ii} ist dann der Titer des Esters im selben Momente und ergibt sich als Differenz von C_i und dem nach vollständiger Umwandlung zurückbleibenden Alkalititer C_∞ ; ist Ester im Überschufs genommen, so ist, was die Bestimmung umständlicher macht, der betreffende Rest nach Abschluß der Reaktion zu ermitteln; derselbe ist dann offenbar C_i beizufügen, um C_{ii} zu erhalten. Nehmen wir den ersten Fall, Alkaliüberschufs, also:

$$C_{ii} = C_i - C_\infty \quad \text{und} \quad -\frac{dC_i}{dt} = k C_i (C_i - C_\infty),$$

dann ergibt Integration:

$$\frac{1}{C_\infty} \int \frac{C_i}{C_i - C_\infty} = kt + \text{Konst.};$$

für $t = 0$ sei $C_i = C_0$:

$$\text{Konst.} = \frac{1}{C_\infty} \int \frac{C_0}{C_0 - C_\infty},$$

$$\frac{1}{C_\infty} \int \frac{C_i(C_0 - C_\infty)}{C_0(C_i - C_\infty)} = kt,$$

woraus:

$$k = \frac{1}{C_\infty t} \int \frac{C_i(C_0 - C_\infty)}{C_0(C_i - C_\infty)}.$$

Es sei bemerkt, daß die Anfangskonzentration durchaus nicht diejenige zu sein braucht, welche nach der Mischung besteht; man kann in jedem anderen Moment anfangen und thut sogar gut, das erste für die Rechnung benutzte Resultat nicht unnötig schnell nach dem Mischen zu ermitteln. Führen wir jetzt eine Reihe aus Reichers bei 9,6° angestellten Versuchen an. Je 100 ccm der Alkali-Estermischung wurden angewandt; der Titer T ist in $\frac{1}{24,83}$ ccm Normal-Flüssigkeit ausgedrückt. Es wird dann:

$$\frac{C_i(C_0 - C_\infty)}{C_0(C_i - C_\infty)} = \frac{T_i(T_0 - T_\infty)}{T_0(T_i - T_\infty)}$$

und

$$C_\infty = T_\infty \frac{N}{100} = \frac{T_\infty}{2483}$$

Falls als Konzentrationseinheit, wie immer, das Kilogramm-molekül pro Kubikmeter, oder das Grammolekül pro Liter, demnach hier die Normalität, genommen wird, so war:

Zeit in Minuten	Titer des Gemisches	
t	T	k
0	61,95	—
4,89	50,59	2,31
11,36	42,40	2,33
29,18	29,35	2,28
∞	14,92	—

Die Bezeichnung der Konstante k geht aus der Beziehung hervor:

$$k = - \frac{d C_i}{C_i C_{ii} dt} = 2,3.$$

Ist $C_i = C_{ii} = 1$, also die Lösung normal an Alkali und Ester, so wird, falls das Umgewandelte ersetzt wird, in einer Minute eine Menge verseift, die der 2,3 fachen der ursprünglich vorhandenen entspricht. Die Reaktion geht also sehr schnell vor sich.

Es sei bemerkt, daß die Reaktionsgleichung auch aus kinetischen Überlegungen hervorgeht, indem man berücksichtigt, daß zur Vollziehung der Umwandlung ein Zusammentreffen der sich angreifenden Molekülpaaire notwendig ist, die Zahl der Zusammenstöße ist also voraussichtlich dem Umwandlungsbetrage proportional. In der Volumeinheit ist nun diese Zahl sowohl der

vorhandenen Alkalimenge als Estermenge resp. C_i und C_{ii} proportional, und wir erhalten demnach:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k C_i C_{ii}.$$

Auch die Einschränkung auf verdünnte Systeme (Lösungen oder Gase), die schon aus dem Zusammenhang mit dem Gleichgewichtsgesetz hervorging (S. 183), bewährt sich bei dieser kinetischen Ableitung, denn die Proportionalität der Zahl von Zusammenstößen mit C_i und C_{ii} ist nur im Grenzfall zu erwarten, wo der von den Molekülen eingenommene Raum gegen den Totalraum verschwindet, was ebenfalls nur bei unendlicher Verdünnung stattfindet. Praktisch sind bei Zehntelnormalität und darunter die betreffenden Bedingungen erfüllt.

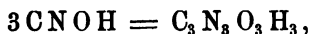
3. Die trimolekulare Reaktion.

Falls drei Moleküle zur Vollziehung einer Reaktion notwendig sind, lassen sich drei Fälle unterscheiden, je nachdem die Moleküle alle gleich, zwei davon gleich oder alle verschieden sind.

Hat man es mit Gleichheit zu thun, so ist eine Geschwindigkeit proportional C^3 zu erwarten, in den beiden anderen Fällen resp. proportional $C_i^2 C_{ii}$ und $C_i C_{ii} C_{iii}$.

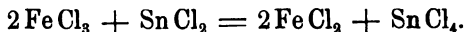
Wiewohl, wie nachher zu erörtern ist, die mehrmolekularen Reaktionen zu den großen Seltenheiten gehören, kann doch von jedem der obigen drei Fälle ein Beispiel angeführt werden.

1. Sind die Moleküle gleich, so bietet sich die Cyamelidbildung aus Cyansäure dar:



worauf nachher zurückzukommen ist.

2. Sind nur zwei der reagierenden Moleküle gleich, so hat man die Umwandlung von Eisenchlorid und Zinnchlorür¹⁾:



3. Für den Fall der Ungleichheit sämtlicher Moleküle liegt die Untersuchung von Noyes und Wason²⁾, über die von

¹⁾ Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 546. — ²⁾ Ebend. 22, 210.

Hood¹⁾ studierte Umwandlung von Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure vor. Es handelt sich also hier um die Gleichung:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k C_i C_u C_{III}.$$

Die Bestimmungen wurden bei 20° ausgeführt und die Menge x des verschwundenen Eisenchlorürs durch Permanganat mit den bei Anwesenheit von Chlor notwendigen Vorsichtsmafsregeln ermittelt. Sind dann A , B und C die anfangs vorhandenen Mengen von FeCl_2 , ClO_3K und ClH , ausgedrückt in den Mengen, in denen sie sich gegenseitig umwandeln, so sind nach t noch resp. $A - x$, $B - x$ und $C - x$ vorhanden, und obige Gleichung gestaltet sich zu:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)(B - x)(C - x),$$

woraus nach Integration:

$$\frac{1}{C-A} \left\{ \frac{1}{A-B} l \cdot \frac{A-x}{B-x} + \frac{1}{C-B} l \cdot \frac{B-x}{C-x} \right\} = kt + \text{Konst.}$$

und, indem für $t = 0$ auch $x = 0$:

$$\frac{1}{t(C-A)} \left\{ \frac{1}{A-B} l \cdot \frac{B(A-x)}{A(B-x)} + \frac{1}{C-B} l \cdot \frac{C(B-x)}{B(C-x)} \right\} = k.$$

Wir lassen hier eine Reihe folgen und wählen, da dann die Rechnung sich bedeutend vereinfacht, einen Fall, in dem $A = B = C$ ist. Die Grundgleichung wird dann:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)^3,$$

woraus nach Integration:

$$\frac{1}{2(A-x)^2} = kt + \text{Konst.}$$

und, indem für $t = 0$ auch $x = 0$:

$$\frac{1}{2A^2} = \text{Konst.}$$

also:

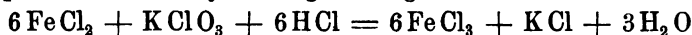
$$\frac{1}{2(A-x)^2} - \frac{1}{2A^2} = \frac{x(2A-x)}{2A^2(A-x)^2} = kt$$

oder

$$\frac{x(2A-x)}{(2A^2A-x)^2 t} = k.$$

¹⁾ Philos. Mag. [5] 6, 371; 8, 121; 20, 323. Siehe auch Schlundt und Warder über Einwirkung von JK , KClO_3 und ClH , Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 674; 20, 625.

Im gewählten Fall (bei 20°) war $A = B = C = 0,1$, d. h. entsprechend der Oxydationsgleichung:



war die Salzsäure 0,1 normal, während FeCl_2 und KClO_3 einem zehntelnormalen Reduktions- resp. Oxydationswert entsprachen:

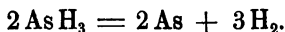
Zeit in Minuten	$10x$	$10(A-x)$	k
0	0	1	—
5	0,048	0,952	1,04
15	0,122	0,878	0,99
35	0,238	0,762	1,03
60	0,329	0,671	1,01
110	0,452	0,548	1,06
170	0,525	0,475	1,01

4. Bestimmung der Molekühlzahl, welche sich an einer Reaktion beteiligt.

Die verschiedenen Formen, welche die Gleichungen annehmen, je nachdem es sich um die Umwandlung des einzelnen Moleküls oder die Zusammenwirkung von zwei oder drei derselben handelt, erlaubt umgekehrt einen Rückschluss auf die Zahl der zusammenwirkenden Moleküle, falls dieselbe unbekannt ist.

Im wesentlichen handelt es sich dann um zwei Methoden. Einmal läßt sich die Reaktion in deren zeitlichen Verlauf bei konstantem Volumen wie oben verfolgen, das andere Mal wird der Einfluß berücksichtigt, welchen Volumänderung auf die Geschwindigkeit des Vorganges hat.

Die erste Methode ist aus dem Vorhergehenden leicht ersichtlich. Man hat bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs nur die bimolekulare Gleichung anzusetzen, was durch die Art des Vorganges nicht ausgeschlossen ist, da derselbe folgenderweise vor sich gehen kann:



Statt der Beziehung:

$$- \frac{dC}{dt} = kC$$

wäre dann:

$$- \frac{dC}{dt} = kC^2$$

die Grundgleichung, und es läge Konstanz des Ausdrucks:

$$\frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right)$$

vor. Statt dessen wurde

$$\frac{1}{t} l \cdot \frac{C_0}{C_t},$$

konstant gefunden.

So einfach dieses Merkmal sich, theoretisch betrachtet, zeigt, so zweideutig sind oft dessen Andeutungen, da in vielen Fällen während der Reaktion ändernde Einflüsse sich entwickeln, deren Wirkung das Reaktionsbild gänzlich verzerrt.

Bei weitem überlegen ist deshalb die andere, zweite Methode, welche sich auf den verschiedenen Einfluß einer Volumänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit gründet. Stellen wir dazu die Gleichungen nebeneinander:

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad -\frac{dC}{dt} = kC_1 C_{II}, \quad -\frac{dC}{dt} = kC_1 C_{II} C_{III}.$$

Gehen wir jetzt vom Volumen v auf V über, so wird die Geschwindigkeit sich je nach dem Falle ändern:

$$\left(\frac{dC}{dt} \right)_v : \left(\frac{dC}{dt} \right)_V = V : v \quad \text{oder} \quad V^2 : v^2, \quad \text{oder schließlic} \quad V^3 : v^3,$$

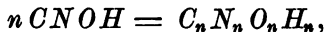
was, falls nur V und v stark auseinander gehen, Differenzen bedingt, die jede die Reaktion störende Anomalie übersteigen. Auch die Molekülzahl n , d. i. der obige Exponent 1, 2 oder 3, läßt sich ohne weiteres berechnen, indem berücksichtigt wird, daß sich die Konzentration mit dem Volumen umgekehrt proportional ändert, also:

$$C_v : C_V = V : v,$$

und somit:

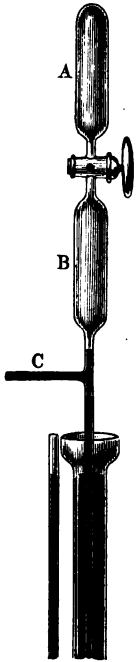
$$n = \frac{\log \left(\frac{dC}{dt} \right)_v - \log \left(\frac{dC}{dt} \right)_V}{\log c_v - \log c_V}.$$

Ein derartiger Versuch zur Feststellung der Molekülzahl, welche bei der Bildung des Cyamelids aus Cyanursäure eine Rolle spielt:



sei hier erwähnt. Der Apparat (Fig. 61) enthält Cyansäure in *B*, *A* ist luftleer. Dies wurde erreicht, indem in *C* anfangs

Fig. 61.



festen Cyanursäure gebracht und dies Rohr mit der Luftpumpe verbunden wurde. Nach Evakuieren von beiden Abteilungen *A* und *B* wurde der zwischen beiden befindliche Hahn geschlossen, dann *C* von der Luftpumpe abgeschmolzen. Durch Erhitzen der Cyanursäure füllte sich dann *B* mit Cyansäure an, und schließlich ließ man das Quecksilber in der unteren Eprouvette so hoch ansteigen oder senkte den Apparat so tief, daß *C* von *B* durch Quecksilber abgeschlossen war. Die Reaktion geht nun bei Zimmertemperatur ruhig vor sich; für konstantes Volumen wird durch Regulierung des Quecksilberniveaus in der Eprouvette gesorgt. Die Konzentration der jeweils vorhandenen Cyansäure wird aus deren Druck bei gegebenem Volumen ermittelt, indem man das Quecksilber in der Eprouvette vor der Ablesung durch einen unteren, in der Zeichnung nicht abgebildeten Hahn abfließen läßt, bis das Quecksilberniveau unterhalb *B* im Apparate sich bei einer bestimmten Marke eingestellt hat.

Ist die Geschwindigkeit bestimmt, so verdoppelt man das Reaktionsvolumen durch Öffnen des Hahnes zwischen *A* und *B* und bestimmt die Geschwindigkeit nochmals:

Zeit in Stunden <i>t</i>	Konzentration <i>C</i>	$\frac{\log \left(\frac{dC}{dt} \right)_v - \log \left(\frac{dC}{dt} \right)_v}{\log c_v - \log c_v}$
23	$\begin{cases} 188,84 \\ 153,46 \end{cases}$	2,9
20	$\begin{cases} 79,01 \\ 76,04 \end{cases}$	

Die Umwandlung ist also wahrscheinlich trimolekular. Auf ähnlichem Wege haben Noyes und Wason (S. 191) die trimolekulare Natur der Einwirkung von Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure aufeinander bestätigt.

In einer Hinsicht läßt sich die Methode der Molekülzahlbestimmung noch erweitern; wird in der Form:

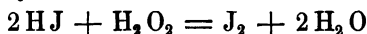
$$-\frac{dC}{dt} = k C_i^{n_i} C_{ii}^{n_{ii}}$$

in irgend einer Weise eine Konzentration, z. B. C_{ii} , festgelegt (sie kann z. B. den anderen gegenüber sehr groß gemacht werden), so fällt C_{ii} aus dem Ausdruck weg, und derselbe wird:

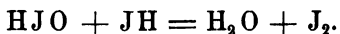
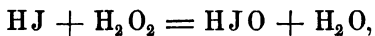
$$-\frac{dC}{dt} = k_i C_i^{n_i}, \text{ wo } k_i = k C_{ii}^{n_{ii}}.$$

Derselbe erlaubt jetzt, die Zahl der Moleküle zu bestimmen, mit denen der C_i entsprechende Bestandteil in Reaktion tritt. Auf diese Weise machte es Ewan¹⁾ wahrscheinlich, daß bei der langsamen Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd der Sauerstoff sich mit dem Koeffizienten $\frac{1}{2}$ beteiligt, was auf eine Wirkung von gespaltenem Sauerstoff (Atomen, Ionen) hindeuten mag.

Schließlich noch die allgemeine Bemerkung, daß sich beim Bestimmen der Molekülzahl, soweit untersucht, herausstellte, daß die Reaktionsmechanismen im allgemeinen überaus einfach sind und fast immer mono- oder bimolekular verlaufen. Drückt also eine Gleichung das Zusammenwirken mehrerer Moleküle aus, um dem Vorgange quantitativ zu entsprechen, so ist sie wahrscheinlich eine Zusammenfassung mehrerer sich nacheinander abspielender Vorgänge. Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Wasserstoffsuperoxyd:



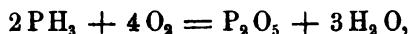
zeigte sich z. B. nicht tri-, sondern bimolekular²⁾, und findet demnach wahrscheinlich stufenweise statt, wobei der erste Vorgang bimolekular ist, z. B.:



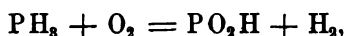
In einigen Fällen ist diese Vermutung eines einfachen und stufenweisen Reaktionsvorganges durch den Versuch direkt be-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 321; van't Hoff, l. c. 16, 413; Jorissen, l. c. 22, 34, 54; 23, 667. — ²⁾ Noyes, l. c. 18, 131.

stätigt. So die Verbrennung von Phosphorwasserstoff (PH_3), welche im ganzen genommen gemäß der Gleichung:

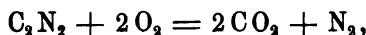


demnach hexamolekular verläuft. Van der Stadt¹⁾ wies in diesem Falle nach, daß das erste Stadium bimolekular ist und beim gegenseitigen Angriff im verdünnten Zustande, falls die Gase langsam ineinander diffundieren, scharf der folgenden Gleichung entspricht:



indem sich metaphosphorige Säure und Wasserstoff in theoretischer Menge bilden.

Ebenso fanden Smithells und Dent²⁾ bei der Cyanverbrennung die im ganzen genommen einem trimolekularen Vorgang entspricht:

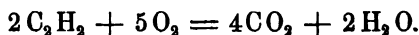


daß derselbe im ersten Stadium bimolekular verläuft:

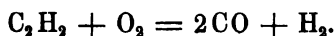


indem die betreffende Menge Kohlenoxyd entsteht.

Ganz dasselbe fanden Bone und Cain³⁾ für die Acetylenverbrennung, heptamolekular gemäß:



Das erste Stadium entspricht aber wiederum einem bimolekularen Vorgange, der von Kohlenoxyd- und Wasserstoffbildung begleitet ist:



Kinetisch ist eine derartige Seltenheit mehrmolekularer Umwandlungen erklärlich. Die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Zusammentreffens dreier Moleküle, und dazu noch solcher geeigneter Art, ist eine überaus geringe, und so wird, wenn nur irgend möglich, eine Umwandlung fortschreiten, hervorgerufen durch eine Reaktion in einem Molekül allein oder durch das Zusammentreffen zweier derselben.

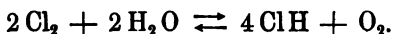
¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 322. Inaug.-Diss. Amsterdam 1893.
— ²⁾ Journ. chem. soc. trans. 1894, p. 603. — ³⁾ l. c., Trans. 71, 26.

5. Beziehung zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstante.

Falls man die Gleichgewichtsbedingung, wie S. 183, durch die Gleichung:

$$C_2^{n_2'} C_2^{n_2''} \dots = K C_1^{n_1'} C_1^{n_1''} \dots$$

darstellt, und darin K als Gleichgewichtskonstante bezeichnet, so ist noch eine Beziehung zwischen derselben und der oben eingeführten Geschwindigkeitskonstante k hervorzuheben. Diese Beziehung geht aus der Gleichung hervor, falls man sich ein Gleichgewicht denkt ohne überschüssig vorhandene Körper; um ein Beispiel zu wählen, handle es sich um:



Die Gleichgewichtsbedingung ist dann offenbar:

$$C_{\text{ClH}}^4 C_{\text{O}_2} = K C_{\text{Cl}_2}^2 C_{\text{H}_2\text{O}}^2.$$

Sind nun keine überschüssige Körper vorhanden, also Cl_2 und H_2O , sowie ClH und O_2 in Verhältnissen, wie sie der Umwandlung entsprechen, so entstehen einfache Beziehungen zwischen den Konzentrationen:

$$C_{\text{ClH}} = 4 C_{\text{O}_2} \quad \text{und} \quad C_{\text{Cl}_2} = C_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Wir können nun aber durch die Wahl der Konzentrations-einheit eine weitere Vereinfachung einführen, indem nicht die molekulare Menge, sondern die in der Gleichung eine Rolle spielende Menge, also resp. 2Cl_2 , $2 \text{H}_2\text{O}$, 4ClH und O_2 als Einheit gewählt wird. Dann hat man nur mit zwei Konzentrationen zu thun, die man als Konzentration des ersten und zweiten Systems durch resp. C_1 und C_2 darstellen kann. Die Gleichgewichtsbedingung wird jetzt:

$$C_2^{n_2} = K C_1^{m_1} \dots \dots \dots 1)$$

wo

$$n_2 = n_2' + n_2'' + \dots$$

und

$$m_1 = n_1' + n_1'' + \dots$$

Es sei bemerkt, daß die jetzige Gleichgewichtskonstante nicht

immer der früheren gleich ist. Nennen wir erstere K_1 und letztere K_2 , so besteht die Beziehung:

$$n_1'^{n_1} n_1''^{n_1'} \dots K_1 = n_2'^{n_2} n_2''^{n_2'} \dots K_2.$$

Das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich nun aber ebenfalls zu:

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n,$$

in der unter Umständen die Konstante k von der früher benutzten differieren kann, wie es mit der Gleichgewichtskonstante der Fall war. Also ist für die reciproken Reaktionen, als deren Resultat das Gleichgewicht aufzufassen ist:

$$-\frac{dC_2}{dt} = k_2 C^{n_2}$$

und

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 C^{n_1}.$$

Indem nun bei obiger Wahl der Einheiten die Konzentrationsabnahme des ersten Systems eine gleich große Konzentrationszunahme des zweiten veranlaßt, wird in der dem Gleichgewicht zustrebenden Mischung die Totalgeschwindigkeit:

$$\frac{dC}{dt} = k_2 C^{n_2} - k_1 C^{n_1}.$$

Dieselbe muß beim Gleichgewicht offenbar Null sein, somit:

$$k_2 C_2^{n_2} = k_1 C_1^{n_1} \dots \dots \dots 2)$$

Durch Kombination von 1) und 2) erfolgt:

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Also die Gleichgewichtskonstante entspricht bei geeigneter Wahl der Konzentrationseinheiten dem Quotienten zweier Geschwindigkeitskonstanten.

Dieselbe Beziehung läßt sich in einfacher Weise kinetisch herleiten, indem von den beiden entgegengesetzten Geschwindigkeiten, die durch ihre Gleichheit den Zustand des Gleichgewichts herbeiführen, ausgegangen wird. Diese Geschwindigkeiten sind

$$-\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_1^{n_1}$$

und

$$-\frac{dC_2}{dt} = k_2 C_2^{n_2},$$

deren Gleichheit fordert also:

$$k_1 C_1^{n_1} = k_2 C_2^{n_2},$$

was nichts anderes als die Gleichgewichtsbedingung ist, in der $\frac{k_1}{k_2}$ statt K .

Es sei diese Beziehung an einem Falle geprüft, wo die experimentelle Bestimmung der entgegengesetzten Geschwindigkeit mit Untersuchung des Gleichgewichts Hand in Hand ging. Es handelt sich dabei um eine Untersuchung von Knoblauch¹⁾ über die Bildung von zusammengesetztem Äther:



Die Werte von n sind hier alle gleich eins, was die theoretische Behandlung sehr erleichtert. Die Geschwindigkeit der Esterbildung wurde bei 25° bestimmt, indem 3,001 g Essigsäure mit einer molekularen Mischung von Alkohol und Wasser, die zur Beschleunigung der Reaktion etwas Salzsäure enthielt, auf 50 ccm gebracht wurden. Ein Liter dieser Flüssigkeit enthält in Grammolekülen 1 Essigsäure und 12,756 Alkohol resp. Wasser. Aus der ersten Reaktionsperiode, in der die Geschwindigkeit noch ziemlich konstant, also von Konzentrationsänderung und Reaktionsprodukt noch wenig beeinflusst ist, läßt sich k_1 aus der Esterbildungsgeschwindigkeit ($\Delta C_{Ester} : \Delta t$) ermitteln:

Zeit in Minuten	ΔC_{Ester}	$\frac{\Delta C_{Ester}}{\Delta t}$
0	0	
44	0,1327	0,00302
53	0,1628	0,00307
62	0,1847	0,00298
70	0,2128	0,00304

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 268. Siehe auch Küster, l. c. 18, 161.

also:

$$\frac{\Delta C_{\text{Ester}}}{\Delta t} \text{ im Mittel } 0,00303.$$

Da nun

$$\frac{d C_{\text{Ester}}}{d t} = k_1 C_{\text{Säure}} C_{\text{Alkohol}}$$

ist, und

$$C_{\text{Säure}} = 1, C_{\text{Alkohol}} = 12,756,$$

wird:

$$k_1 = \frac{0,00303}{12,756} = 0,000238.$$

Die Geschwindigkeit der Estererzeugung wurde in einer Flüssigkeit bestimmt, die pro Liter 1 Grammmolekül Äthylacetat und 12,215 Alkohol resp. Wasser und ebensoviel Salzsäure wie im vorigen Versuch enthielt. Die Ergebnisse waren:

Zeit in Minuten	$\Delta C_{\text{Säure}}$	$\frac{\Delta C_{\text{Säure}}}{\Delta t}$
0	0	0,000996
78	0,0777	0,001003
86	0,0862	0,000989
94	0,093	

also:

$$\frac{\Delta C_{\text{Säure}}}{\Delta t} \text{ im Mittel } 0,000996.$$

Da nun

$$\frac{d C_{\text{Säure}}}{d t} = k_2 C_{\text{Ester}} C_{\text{Wasser}}$$

ist, und

$$C_{\text{Ester}} = 1, C_{\text{Wasser}} = 12,215,$$

wird:

$$k_2 = \frac{0,000996}{12,215} = 0,0000815.$$

Die Gleichgewichtskonstante K in der Beziehung:

$$C_{\text{Ester}} C_{\text{Wasser}} = K C_{\text{Säure}} C_{\text{Alkohol}},$$

welche also gleich $\frac{k_1}{k_2}$ sein soll, wurde aus dem Endzustande beim ersten Versuch festgestellt, bei dem die Esterbildung im Maximum 0,7144 Grammmolekül pro Liter betrug. Also waren:

$$\begin{aligned} C_{\text{Ester}} &= 0,7144, & C_{\text{Wasser}} &= 12,756 + 0,7144, \\ C_{\text{Säure}} &= 1 - 0,7144, & C_{\text{Alkohol}} &= 12,756 - 0,7144, \end{aligned}$$

demnach:

$$K = \frac{0,7144 \times 13,4704}{0,2856 \times 12,0416} = 2,84,$$

während:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0,000238}{0,0000815} = 2,92.$$

6. Natur der die Reaktionsgeschwindigkeit hemmenden Wirkungen.

Wie anfangs bemerkt, ist die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit als das Resultat zweier Faktoren zu betrachten, welche als „treibende Kraft“ und „hemmende Wirkung“ bezeichnet wurden. Um letztere handelt es sich jetzt und, da dieselbe sich durchaus nicht unter einheitlichen Gesichtspunkt bringen läßt und auch wohl von Fall zu Fall ganz verschiedener Natur ist, empfiehlt es sich hier, an der Hand bestimmter Thatsachen schrittweise vorzugehen.

a. Natur der hemmenden Wirkungen bei physikalischen Zustandsänderungen.

α) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung. Betrachtet man die beiden fundamentalen gegenseitigen Umsetzungen von fest zu flüssig einerseits, Dampfbildung und Kondensation andererseits, so tritt aus beiden Erscheinungen ein ganz bestimmter Faktor hervor, welcher die Geschwindigkeit beeinflusst.

Beim Schmelzen und Erstarren ist es von wesentlicher Bedeutung, dass die hemmende Wirkung beim Schmelzen fehlt und die Geschwindigkeit dort also der Wärmezufuhr proportional ist; ein fester Körper läßt sich mit anderen Worten nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzen. Bekanntlich ist die von Carnelley für das Eis aufgestellte entgegengesetzte Behauptung durch den Versuch widerlegt, und es gelingt trotz kräftigster Wärmequelle nicht, dasselbe über den Schmelzpunkt zu erhitzen. Wichtig ist hier die Thatsache, daß Unterkühlung von Flüssigkeiten unter den Schmelzpunkt bekanntlich erreichbar ist, und daß sich sogar

Messungen von Erstarrungsgeschwindigkeiten ¹⁾ bei gegebener Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes anstellen lassen. Die Ursache, der Zeitaufwand im letzteren Falle, hängt wahrscheinlich mit der notwendigen Molekularorientierung beim Erstarren zusammen, welche Bewegung selbstverständlich Zeit beansprucht, während beim Schmelzen die Molekülstellung dieselbe bleiben kann und nur eine kleine Volumänderung erfolgt.

β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung. Bei der Verdampfung und Kondensation tritt ein zweiter Faktor auf, welcher die Geschwindigkeit beherrscht; es sind hier die den verschiedenen räumlichen Entfernungen entsprechenden Bewegungen, die zu machen sind, um entweder den größeren Dampfraum anzufüllen oder umgekehrt. Die Geschwindigkeit wird hier also mit bedingt von Erscheinungen, die ins Gebiet der Diffusion fallen.

γ) Kapillare Einflüsse. Noch ein dritter Faktor ist bei diesen physikalischen Umwandlungen zu erörtern; es ist die Anwesenheit der ersten kleinen Menge vom Umwandlungsprodukt, welche wenigstens beim Erstarren und bei der Kondensation notwendig ist. Die hierdurch veranlaßten Beschleunigungen liegen wohl auf dem Gebiete der Kapillarwirkungen. Hinzugefügt sei, daß wahrscheinlich beim Dampf oberhalb einer gewissen Dichte spontan Kondensation erfolgt, und eine Flüssigkeit unterhalb einer gewissen Temperatur spontan erstarrt. So läßt sich nach Ostwald ²⁾ Phenol (Schmelzp. 37,5°) nicht unter 24° abkühlen, ohne fest zu werden. Er unterscheidet deshalb stabilen, metastabilen und labilen Zustand; nur im letzteren findet unbedingt Umwandlung statt.

b. Natur der hemmenden Wirkungen bei chemischen Zustandsänderungen.

Wie die physikalischen Änderungen beim Vergleich mit den chemischen sich immer als die einfacheren erweisen, so treten auch bei der chemischen Umwandlung sämtliche „hemmenden

¹⁾ Gernez, Journ. d. Phys. [2] 2, 159. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 326. — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 289.

Wirkungen“, die schon auf physikalischem Gebiete sich zeigten, beim Studium der Reaktionsgeschwindigkeit mitunter als Störungen des normalen Reaktionsganges auf.

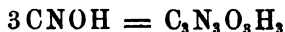
a) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung ist bei chemischen Änderungen offenbar eine tiefer gehende und führt wie im Knallgase Zustände von scheinbarem Gleichgewicht herbei, die auch durch Berührung mit dem stabilen Körper nicht geändert werden. Ihr Analogon auf physikalischem Gebiete finden sie wohl in den stark unterkühlten, amorph erstarrten Flüssigkeiten, z. B. Glassorten. Vergleicht man jetzt mit diesen physikalischen Umwandlungen des Schmelzens und Erstarrens die entsprechenden Änderungen auf chemischem Gebiete, und zunächst die in der Mitte liegenden Änderungen der Krystallform, z. B. beim Schwefel, so ist einerseits charakteristisch, daß auch oberhalb der Umwandlungstemperatur rhombischer Schwefel bestehen kann, während feste Körper nicht über deren Schmelzpunkt erhitzbar sind. Seine Erklärung findet dies wohl darin, daß im ersten Falle der oberhalb der Umwandlungstemperatur gebildete Zustand durch eine bestimmte Molekularorientierung bedingt ist. In zweiter Linie ist zu bemerken, daß, während derartige Änderungen der Krystallform bei ziemlich weichen Körpern, wie z. B. Chlorkohlenstoff (C_2Cl_6), Ammoniumnitrat u. s. w., schnell vor sich gehen, dieselben bei härteren Körpern auf einen Widerstand stoßen. Schon die gegenseitigen Umwandlungen des Schwefels, speciell die Rückverwandlung in die rhombische Form, geht in der Nähe der Umwandlungstemperatur (S. 18) äußerst langsam vor sich, und nur unter Anwendung eines Lösungsmittels, durch dessen Vermittelung die notwendige Desorientierung und Orientierung offenbar erleichtert werden kann, läßt sie sich überhaupt beobachten. Etwas weiter unterhalb der Umwandlungstemperatur findet, entsprechend dem Ansteigen der „treibenden Kraft“, die Umwandlung mit größerer Geschwindigkeit statt; kühlt man aber weiter bis unterhalb 0° , so tritt wiederum die Hemmung in den Vordergrund¹⁾. Dem entsprechen, speciell auf

¹⁾ Ruys, Recueil des trav. chim des Pays-Bas 111, 1.

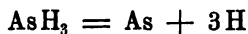
dem Mineralgebiete, die zahllosen Formen (von sämtlichen dimorphen Formen wenigstens eine), die in einem Zustande von scheinbarem Gleichgewicht vollkommen beharren, wie z. B. Aragonit, trotzdem bei gewöhnlicher Temperatur dem stabilen Zustande des Calciumkarbonats wohl der Kalkspath entspricht.

β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung. Handelt es sich um Reaktionen, bei denen das Zusammenwirken mehrerer Moleküle notwendig ist, so wird offenbar die Geschwindigkeit, mit der dieselben sich gegeneinander bewegen, ein wesentlicher Faktor beim zeitlichen Verlauf sein. Das Lösungsmittel resp. Medium, in dem die Reaktion vor sich geht, kann in dieser Hinsicht von Einfluß sein, und dessen innere Reibung kommt dabei wohl in erster Linie zur Geltung. Da das Lösungsmittel noch in anderer Weise wirken kann, seien die diesbezüglichen Ergebnisse erst später zusammengestellt.

γ) Kapillare Einflüsse. Dieselben zeigen sich auf chemischem wie auf physikalischem Gebiete darin, daß die Anwesenheit eines Körpers dessen Weiterbildung fördert, unter Umständen erst möglich macht, wie beim Auskrystallisieren übersättigter Lösungen und bei der gegenseitigen Umwandlung verschiedener krystallisierter Formen. Ein zweites Moment ist noch speciell bei der Umwandlung in Gasen mit zu berücksichtigen: die unter Kapillareinfluß erfolgende lokale Kondensation hat bei Reaktionen, die durch Volumverkleinerung beschleunigt werden, bei polymolekularen Reaktionen also, einen beschleunigenden Einfluß. So wirkt z. B. bei der trimolekularen Cyamelidbildung aus Cyansäure:



die sich bildende Schicht von Cyamelid an der Gefäßswand in hohem Grade beschleunigend, während beim monomolekularen Arsenwasserstoffzerfall:



die sich bildende Arsenschicht kaum merklichen Einfluß ausübt.

δ) Hemmende Einflüsse, welche für die chemische Umwandlung charakteristisch erscheinen. Vom molekular-mechanischen Standpunkte betrachtet, hat, wie bemerkt, die

chemische Umwandlung mit der physikalischen Zustandsänderung dies gemein, daß erstens in den polymolekularen Reaktionen räumliche Verschiebungen notwendig sind, wie bei Verdampfung und Kondensation; daß dann bei Umwandlungen im festen Zustande, etwa Änderung der Krystallform, Molekularorientierungen stattfinden müssen, wie beim Erstarren; und daß speciell in den letzteren Fällen kapillare Einflüsse, Anwesenheit des zu bildenden Körpers z. B., sich geltend machen können. Sämtliche mechanische Notwendigkeiten entsprechen Einflüssen, die dem Vorgang im Wege stehen können, also hemmenden Einflüssen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen oder gar die Umwandlung verhindern.

Es giebt nun aber auf chemischem Gebiete noch eine ganze Reihe von Fällen, wo Körper oder Körpersysteme in ihrem Zustande beharren, wiewohl die oben besprochenen hemmenden Wirkungen nicht mehr vorhanden sind. Am schlagendsten zeigt dies wohl die Isomerie: man denke sich ein Isomerenpaar, wie Fumar- und Maleinsäure, deren letztere beim Erwärmen, bei Anwesenheit einer Spur Brom und Beleuchtung, in erstere übergeht, und also als die weniger stabile zu betrachten ist. Nimmt man sämtliche obige Hemmungen fort, bringt man z. B. Maleinsäure in gelöstem Zustande mit Fumarsäure in Berührung, so bleibt dennoch Maleinsäure, was sie war, und an äußerst kleine Reaktionsgeschwindigkeiten ist in allen derartigen Fällen kaum zu denken. Molekularmechanisch betrachtet ist dann auch, und zwar in erster Linie, neben Molekularverschiebung und Orientierung bei chemischen Umwandlungen, Verschiebung resp. Austausch von Atomen notwendig, welche ebenso gut durch hemmende Einflüsse zurückgehalten werden kann, wie die Umwandlung des Glases in seinen Krystallzustand, also in Réaumurporzellan.

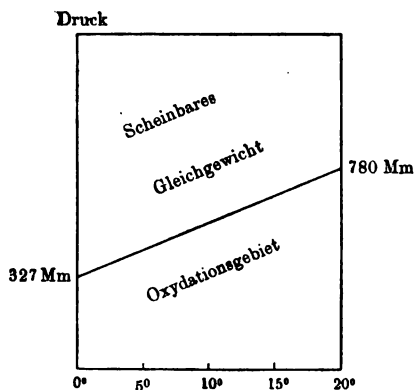
Abgesehen von derartigen Betrachtungen, ist es wichtig, daß mehrere, speciell neuere Experimentalergebnisse darauf hinweisen, daß jeder Körper und jeder Körperkomplex in einem durch Umstände, wie Temperatur und Druck, scharf umschriebenen Gebiete im Zustande von sogenanntem scheinbarem Gleichgewicht

beharren kann. Die ältesten hierauf deutenden Beobachtungen beziehen sich wohl auf das Leuchten, also die Oxydation des Phosphors. Schon Davy fand, daß oberhalb eines bestimmten Sauerstoffdrucks das Leuchten aufhört und Joubert¹⁾ stellte diese Grenze in deren Zusammenhang mit der Temperatur genauer fest und fand, daß das Leuchten unterhalb folgender Druckgrenzen eintritt:

Temperatur	Sauerstoffdruck	Temperatur	Sauerstoffdruck
1,4°	355 mm	9,3°	538 mm
3°	387 "	11,5°	538 "
4,4°	408 "	14,2°	650 "
5°	428 "	18°	730 "
6°	460 "	19,2°	760 "
8,9°	519 "		

Dies Resultat, mit Hülfe zweier Achsen, einer vertikalen für den Druck, einer horizontalen für die Temperatur (Fig. 62), graphisch eingetragen, entspricht einer ziemlich geraden Linie, die das Zeichenfeld in zwei Hälften teilt. In der oberen findet keine Oxydation statt, wohl aber in der unteren. Erstere entspricht also dem Gebiete des sog. scheinbaren Gleichgewichtes.

Fig. 62.



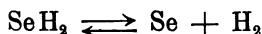
Entsprechende Resultate sind neuerdings von Hélier²⁾ und Pélabon³⁾ erhalten. Ersterer findet, daß zwischen gewissen Temperaturgrenzen die Umwandlung von Knallgas

in Wasser, von Kohlenoxyd und Sauerstoff in Kohlensäure eine begrenzte ist, und daß, wie lange auch in Berührung mit glasiertem Porzellan erhitzt, im ersten Falle nicht mehr als folgender Prozentsatz bei der daneben angegebenen Temperatur sich verwandelt:

¹⁾ Thèse sur la Phosphorescence du Phosphore, Paris 1874. — ²⁾ Compt. rend. 122, I, 565 — ³⁾ Ibid. 124, 360; Thèses de Bordeaux, 1898.

Temperatur	Grenze	Temperatur	Grenze
180°	0,04 Proz.	433°	30,81 Proz.
200°	0,12 "	498°	56,38 "
239°	1,3 "	620°	84,52 "
260°	1,6 "	637°	85,65 "
331°	9,78 "	825°	96,1 "
376°	25,11 "	845°	Explosion
416°	35,7 "		

Pélabon fand, daß die Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff, welche oberhalb 325° zu einer bestimmten Mischung von Verbindung und den Elementen führt, gleichgültig, ob von ersterer oder von den letzteren ausgegangen wird, unterhalb 325° nicht zum selben Endzustande führt. Das Gleichgewicht



wird, nach den früher entwickelten Gesetzen, durch die Bedingung

$$\frac{C_{\text{SeH}_2}}{C_{\text{H}_2}} = \frac{p_{\text{SeH}_2}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{p_2}{p_1} = K$$

beherrscht. Dem entsprechend giebt der Autor für jede beobachtete Temperatur den erreichten Endwert für $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$ an:

Temperatur	Zeit des Erhitzens	Endwert für $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	
		Bildung	Zersetzung
300°	212 Stdn.	0,124	0,172
300°	322 "	0,127	0,17
315°	196 "	0,164	0,185
315°	320 "	0,1625	0,1801
325°	175 "	0,187	0,193
325°	213 "	0,1882	0,192

Es sei bemerkt, daß die hiermit gekennzeichnete Grenze, welche das Gebiet des scheinbaren Gleichgewichts abschließt, keineswegs festliegt. Beim Leuchten des Phosphors z. B. hängt dieselbe vom Feuchtigkeitszustande ab. Die Bildung von Knallgas andererseits hängt enge zusammen mit dem, womit das Gas sich in Berührung befindet. Mitscherlich¹⁾ giebt z. B. die Explosions-temperatur im Glasgefäße zu 674° statt 845° an.

Thermodynamisch läßt sich die Existenz derartiger scheinbarer Gleichgewichte möglicherweise dahin deuten, daß die

¹⁾ Berl. Ber. 26, 164; siehe auch V. Meyer, l. c. S. 428.

Gesamtarbeit, welche eine Umwandlung zu leisten vermag, nicht der treibenden Kraft in jedem Stadium dieser Umwandlung entspricht. Sie würde das thun, falls von Augenblick zu Augenblick dasselbe stattfindet. Handelt es sich jedoch um eine Orientierung, so ist das offenbar keineswegs der Fall, und es ist sehr leicht möglich, daß sich eine gesamte positive Arbeitsleistung mit einer negativen in einzelnen Perioden der Verwandlung paart. Diese würden aber eben so vielen scheinbaren Gleichgewichtsformen, resp. polymorphen Zuständen oder Isomeren entsprechen.

7. Schlusfolgerungen in Bezug auf Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten.

Bei den vielen Einflüssen, die sich nach obigem in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit geltend machen, ist es leicht erklärlich, daß der normale Reaktionslauf, wie er von der Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = k C_i^{n_i} C_{ii}^{n_{ii}} \dots$$

gefordert wird, sich nur unter Berücksichtigung sämtlicher Faktoren ungestört zeigt.

Im Vordergrund steht die Hauptbedingung, daß obige Gleichung nur für ziemlich weitgehende Verdünnung (praktisch Zehntelnormalität) Gültigkeit beansprucht.

Daneben stehen aber die durch den Vorgang, resp. dessen Produkte, veranlafte Störungen, welche meistens in einer anfangs auftretenden, durch die Anwesenheit der Produkte veranlafsten Beschleunigung sich zeigen. Diese Einflüsse lassen sich am geeignetsten durch Anwendung eines Lösungsmittels beseitigen, dessen großer Überschufs den Einfluß von Neuprodukten häufig in genügender Weise zurückdrängt.

Am wenigsten Erfolg haben aus eben diesem Grunde die Bestimmungen bei Gasreaktionen gehabt, wo die Produkte der Umwandlung sich in voller Wirkung geltend machen können. Beseitigt sind hier bisher diese Schwierigkeiten nur für den Fall der langsamen Spaltung von Arsen- und Phosphorwasserstoff (S. 185) und für die Jodwasserstoffbildung oder dessen Zerlegung (S. 184).

§. 2. Empirisches aus der Reaktionsgeschwindigkeitslehre.

Wie einleitend (S. 170) bemerkt wurde, handelt es sich hier um diejenigen Thatsachen aus dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit, welche sich noch nicht bestimmten Gesetzen unterordnen lassen. Dabei ist jedoch eine Auswahl getroffen, indem nur dasjenige anzuführen ist, das, soweit schon jetzt ersichtlich, in nicht allzu losem Zusammenhange mit dem gesetzmäßig Festgestellten steht. Dem entsprechend haben wir uns auf die vier folgenden Abschnitte beschränkt:

A. Einfluß von Umgebung und Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

B. Einfluß der Temperatur.

C. Einfluß von Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

D. Die fortschreitende Reaktionswelle.

Da es sich jetzt in erster Linie um das empirische Material handelt, sind auch die Thatsachen zunächst und ziemlich vollständig vorgebracht, während dieselben früher mehr dazu dienten, um etwaige Gesetzmäßigkeiten an deren Hand zu entwickeln oder zu prüfen. Daneben ist dann aber die Theorie möglichst in derjenigen Richtung entwickelt, die sich den erwähnten Thatsachen zuwendet. Ein gemeinsames Streben wird dabei immer in den Vordergrund treten, und zwar die Gleichgewichtsgesetze und damit die Thermodynamik in den Dienst der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit zu stellen.

A. Einfluß von Umgebung und Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Einflüsse, die nur die Geschwindigkeit, nicht das Gleichgewicht ändern.

a. Kontaktwirkung. Das Eigentümliche der Kontaktwirkung besteht bekanntlich darin, daß bestimmte Körper eine Reaktion beschleunigen resp. einleiten, scheinbar ohne sich dabei zu ändern; wenigstens sind die betreffenden Substanzen nach

Ablauf der Reaktion in ursprünglicher Menge und ursprünglichem Zustande vorhanden und können dem entsprechend in unbeschränkten Mengen die Verwandlung herbeiführen.

Als empirischer und theoretischer Grundsatz ist bei derartigen Wirkungen hervorzuheben, daß zwar die Geschwindigkeit, jedoch nicht die Gleichgewichtslage dadurch geändert wird. Lemoine¹⁾ fand z. B. 0,168 für die zersetzte Jodwasserstoffmenge bei 350° ohne Platinschwamm, während Hautefeuille bei dessen Anwesenheit 0,19 gefunden hatte; dasselbe wurde auch von Ditte²⁾ für die Bildung des Selenwasserstoffs bei Ab- und Anwesenheit von Bimsstein im großen Ganzen gefunden; bei hohen Temperaturen (440°), wobei die scheinbaren Gleichgewichtszustände (S. 206) keine Rolle mehr spielen, fanden sich in Parallelversuchen ohne und mit Bimsstein resp. 45,2 und 46,82 gebildet.

Theoretisch würde man auch, bei Annahme von Einfluß derartiger Kontaktwirkungen auf das Gleichgewicht, auf ein Perpetuum mobile stoßen, indem das eine Mal die Kontaktsubstanz weggenommen, das andere Mal zugesetzt wird; ein fortwährendes Hin- und Hergehen der Umwandlung wäre die Folge, was zu irgend einer Arbeitsleistung ohne Temperaturerniedrigung verwendbar wäre und so im Gegensatz zu den Forderungen der Thermodynamik steht.

Aus dieser Unfähigkeit derartiger Kontaktsubstanzen eine Gleichgewichtsverschiebung zu bewirken, geht nun aber unmittelbar die Notwendigkeit hervor, daß die Kontaktsubstanz, falls sie eine der beiden zu einem Gleichgewicht führende Reaktionen beschleunigt, dies auch mit dem reciproken Vorgang thun muß. Wird also die Jodwasserstoffzersetzung durch Platinschwamm beschleunigt, so muß das auch mit der Bildung von Jodwasserstoff stattfinden, wie thatsächlich bestätigt wurde.

Molekularmechanisch lassen sich die Kontaktwirkungen vielleicht mit den Lösungsmitteln bei gegenseitiger Umwandlung

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 1877 [5], XII. — ²⁾ Compt. rend. 1872, p. 980.

verschiedener Krystallformen vergleichen, indem sie die mit der notwendigen Atomverschiebung zusammenhängenden Hemmungen heben. Es läßt sich dann erwarten, daß sie die damit in Zusammenhang gebrachte Grenze des scheinbaren Gleichgewichts (S. 206) verschieben. Wesentlich bei der Erklärung ist auch die Rolle, welche die Kondensation bei derartigen, durch Kontakt wirkenden, im allgemeinen porösen Körpern spielen kann; sie ist wohl der Wirkung eines lokal sehr hohen Druckes vergleichbar, während beim Platinschwamm damit noch die unmittelbare Nähe eines gut leitenden Metalles verbunden ist (siehe S. 180).

b. Wirkung von Feuchtigkeitsspuren. Während schon Bunsen und Roscoe fanden, daß auf die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung aus Chlorknallgas durch Licht die Anwesenheit ganz geringer Gasspuren einen sehr bedeutenden, hemmenden Einfluß ausübt, wurde vor einiger Zeit¹⁾ von neuem die Aufmerksamkeit auf die Wirkung auch ganz geringer Spuren von Feuchtigkeit bei Reaktionen gelenkt, bei denen der komplizierende Faktor des Lichtes keine Rolle spielt. Fand Myers, daß Kohlenstoff in trockenem Sauerstoff nicht verbrannte, so zeigte Dixon, daß die Kohlenoxyd-Sauerstoff-Mischung durch Trocknen über Phosphorpentoxyd ihre Entzündbarkeit einbüßt und Baker fügte eine ganze Reihe analoger Thatsachen auf verschiedenem Gebiete hinzu, aus denen hervorgeht, daß viele Reaktionen durch Feuchtigkeitsspuren entweder sehr beschleunigt oder erst möglich gemacht werden. Als Beispiel einer solchen sei das Ausbleiben der NO_2 -Bildung beim Zusammenbringen von trockenem Stickstoffoxyd und Sauerstoff hervorgehoben.

Da es sich wieder um ganz kleine Mengen handelt, die unverändert aus der Reaktion hervortreten, gilt auch hier dasjenige, was (S. 210) für Kontaktwirkung erörtert wurde, mit Ausnahme der damaligen Lokalisierung. Derselbe Grundsatz ist also anwendbar; die betreffenden Einflüsse wirken nicht auf das Gleichgewicht und müssen sich also auf reciproke Reaktionen

¹⁾ Dixon, Phil. Trans. 1884, 11, 629. Baker, Chem. Soc. Trans. 1885, p. 349; 1894, p. 612; Proc. 1893, p. 129; Proc. Roy. Soc. 45, 1.

in gleichem Sinne und gleichem Grade (proportionale Änderung der Geschwindigkeitskonstanten) bemerkbar machen. Dasselbe wurde auch von Baker in ganz schlagender Weise bei Vereinigung resp. Trennung von Salzsäure und Ammoniak gefunden: Vollkommen getrocknet, treten beide Gase ohne Kontraktion oder Nebelbildung zusammen, während andererseits trockenes Chlorammonium beim Verdampfen ungeänderten Chlorammoniumdampf erzeugt. Feuchtigkeit führt im ersten Falle sofort zur Vereinigung; im letzten bekanntlich zur Spaltung.

Was die Erklärung anbelangt, so kann man, da die beschleunigende Wirkung der Feuchtigkeit in mehr als zwanzig der verschiedensten Reaktionen nachgewiesen wurde, wohl kaum an eine spezifisch chemische Wirkung denken. Baker¹⁾ betont, daß die durch Feuchtigkeitsspuren auftretende elektrische Leitfähigkeit (S. 180) und auch die nachher zu betonende ausnahmsweise hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers eng mit der Erscheinung zusammenhängen²⁾.

2. Einflüsse, die sowohl auf Geschwindigkeit als auch auf Gleichgewicht wirken.

Handelt es sich um Änderung der Umgebung, in der sich eine Reaktion abspielt, indem z. B. dem Lösungsmittel andere Substanzen zugegeben werden oder gar das ganze Lösungsmittel durch ein anderes ersetzt wird, so kann, falls direkte chemische Wirkung nicht stattfindet, auch noch von Kontaktwirkung gesprochen werden in dem Sinne, daß die zugesetzte Substanz resp. das neue Lösungsmittel nach Abschluß der Reaktion unverändert vorhanden ist. Jetzt ist jedoch die Wirkung insofern eine andere, daß es sich nicht mehr um den Einfluss von Spuren, oder lokal wirkenden Substanzen handelt, sondern um Einflüsse, die den inneren Molekularzustand in den reagierenden Körpern ändern können, wie dies z. B. die Änderung der optischen Aktivität

¹⁾ Siehe auch J. J. Thomson, Phil. Mag. Oct. 1893. — ²⁾ Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 531. Brühl, l. c. 18, 514.

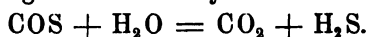
unter Einfluss des Lösungsmittels¹⁾ zeigt. Dies entspricht der Möglichkeit, der Wahrscheinlichkeit und dem thatsächlichen Auftreten von Verschiebungen des Gleichgewichts. Während man also im vorhergehenden Falle, bei Kontaktwirkung im engeren Sinne, nur mit Geschwindigkeitsänderung zu thun hatte, die bei beiden reciproken Reaktionen in gleichem Grade eintritt, sind es jetzt Einflüsse, die sich auch auf das Gleichgewicht geltend machen und demnach die reciproken Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenem Grade ändern, und zwar derart, dass diese ungleiche Wirkung der Gleichgewichtsverschiebung entspricht. Wir wollen also diese doppelten Gesichtspunkte im Auge behalten und zunächst die Beobachtungen in Bezug auf Geschwindigkeitsänderung vorführen, um dann die Beziehung zum Gleichgewicht hervorzuheben.

a. Änderung der Geschwindigkeit durch Zusatz löslicher Substanzen. Der Einfluss, speciell von Neutralsalzen, auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist zu wiederholten Malen Gegenstand der Untersuchung gewesen. So fand Ostwald²⁾, dass die Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Calcium- und Zinkoxalat durch Zusatz von Salzen beschleunigt wird, und zwar am stärksten durch K-, schwächer durch Na- und NH_4 -Salze, deren Wirkung fast gleich ist, und am schwächsten durch Mg-Salze. H. Trey³⁾ zeigte, dass die Metallchloride auf die Katalyse des Methylacetats durch Salzsäure beschleunigend wirken. Der beschleunigende Einfluss erwies sich um so größer, je kleiner das Atomgewicht des Metalles ist. Die Geschwindigkeit der Verseifung durch Schwefelsäure wurde durch Zusatz von Sulfaten vermindert, und zwar wuchs hier der verminderte Einfluss mit dem Atomgewicht. Arrhenius⁴⁾ untersuchte die Einwirkung von Neutralsalzen auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Basen und fand einen durchwegs erniedrigenden Einfluss. Derselbe ist am größten beim KJ und sinkt in der Reihenfolge bei KNO_3 , KBr und KCl;

¹⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen 1897, S. 146. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 23, 209. — ³⁾ Ibid. 34, 353. — ⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 110.

stärker erniedrigend wirken Na- und noch mehr Ba-Salze. Endlich zeigten Spöhr¹⁾ und Arrhenius²⁾, daß die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in Gegenwart von Säuren durch einen Zusatz von Neutralsalzen ausnahmslos beschleunigt wird.

Sämtliche hier angeführten Untersuchungen enthalten den komplizierenden Faktor, welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säuren und Basen zu erwarten ist: entweder wechselseitige Verwandlung oder Änderung des Dissoziationsgrades (S. 114). Einfacher in dieser Hinsicht erscheint die von Buchböck³⁾ untersuchte Umwandlung des Kohlenoxysulfids durch Wasser:



Die Geschwindigkeitskonstante k aus der für die monomolekulare (wegen der Anwesenheit von Wasser im großen Ueberschuß, S. 196) Umwandlung berechneten Gleichung für 24,94° (Zeit in Minuten), findet sich in der folgenden Tabelle; die betreffenden Säuren und Salze sind in Normallösungen angewandt:

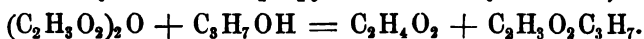
A. Salze	$10^6 k$ 2,30259	Innere Reibung	B. Säuren	$10^6 k$ 2,30259	Innere Reibung
KNO ₃ . . .	680	0,9753	Wasser . . .	527	1
KCl	609	0,9872	CH ₃ CO ₂ H . .	508	1,1131
NH ₄ Cl . . .	579	0,9884	CHCl ₂ CO ₂ H	488	1,2649
NaNO ₃ . . .	540	1,0655	H ₂ SO ₄	469	1,0898
Wasser . . .	527	1	HCl	384	1,0671
NaCl	529	1,0973	HBr	358	1,032
BaCl ₂ . . .	514	1,1228			
NaBr	504	1,0639			
SrCl ₂	497	1,1411			
CaCl ₂	481	1,1563			
HgCl ₂	460	1,2015			
LiCl	432	1,1423			

Neben den Geschwindigkeitskonstanten sind die Werte für die innere Reibung angegeben, ebenfalls von Buchböck bestimmt, als einer der Faktoren, mit denen die Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung steht. Die Säuren wirken hemmend, die Salze zum Teil beschleunigend. Die hemmende Wirkung ist bei den ersten,

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 194. — ²⁾ Ibid. 4, 226. — ³⁾ Ibid. 23, 123. Ein geeignetes Versuchsobject ist Wasserstoffsuperoxyd, dessen Umwandlung durch Salze, Säuren und Basen beeinflusst wird und das sich z. B. in ätherischer Lösung vollkommen hält (Spring, Acad. de Belg. 30, p. 32).

mit Ausnahme der Dichloressigsäure, gröfser, falls die innere Reibung geringer ist. Bei den Salzen steigt die Geschwindigkeit, ausgenommen bei Strontium- und Lithiumchlorid und beim Bromnatrium, mit der inneren Reibung an.

b. Änderung der Geschwindigkeit durch Änderung des Lösungsmittels. In dieses Gebiet fallen speciell die Untersuchungen von Menschutkin über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isopropyl- und Isobutylalkohol¹⁾:



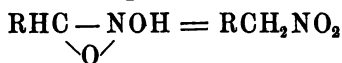
Die Geschwindigkeit wurde bei 100° bestimmt, die Zeit in Minuten gemessen; eine entsprechende Untersuchung wurde mit Triäthylamin und resp. Äthyl- oder Propyljodid²⁾:



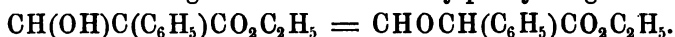
ebenfalls bei 100° durchgeführt.

Die nachfolgende Tabelle enthält die wesentlichen Resultate, aus denen der Einfluss des in der ersten Kolumne angegebenen Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit erhellt. Sie erweist sich als eine sehr beträchtliche, indem z. B. für die Bildung von Tetraäthylammoniumjodid in resp. Hexan und Acetophenon Geschwindigkeiten von 0,00018 und 0,1294 gefunden werden, im Verhältnis also von etwa 1 : 720. Neben den Geschwindigkeiten sind die auf innere Reibung, resp. Zähigkeit bezüglichen Daten angegeben, wie auch die Gröfse der Dielektricitätskonstante des betreffenden Lösungsmittels, welche ebenfalls als häufig in naher Beziehung zur Geschwindigkeit stehend, angeführt wird. Es scheinen indes nur sehr entfernte Beziehungen vorhanden zu sein.

Zur Vervollständigung des Thatsachenmaterials sei noch hervorgehoben, daß Hantzsch bei der Umwandlung von Isosnitrosokörpern in Nitrosokörper:



eine analoge Wirkung der Lösungsmittel findet, wie Wislicenus bei der Verwandlung der isomeren Formylphenylessigäther:



¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 611. — ²⁾ Ibid. 6, 41.

	Essigsäure- anhydrid		$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_5)_3N$	Zähigkeit ¹⁾	Dielektri- citätskon- stante ²⁾
	Iso- butyl- alkohol (100°)	Iso- propyl- alkohol (100°)	JC_2H_5 (100°)	JC_2H_7 (100°)		
Hexan	0,0877	0,0307	0,00018	—	0,00315 (20°)	1,86 (12,3°)
Heptan	—	—	0,000235	—	0,00449 (24°)	—
Xylol	0,051	0,0196	0,00287	—	—	2,57 (17°)
Benzol	0,0401	0,0148	0,00584	0,000945	0,00654 (20°)	2,26 (19°)
Chlorpropyl	—	—	0,0054	—	—	—
Chlorbenzol	—	—	0,0231	—	—	—
Brombenzol	—	—	0,027	0,0057	—	—
α -Bromnaphtol . .	—	—	0,1129	—	—	—
Äthyläther	—	—	0,000757	—	0,0025 (20°)	4,36 (18°)
Äthylisoamyläther	—	—	0,00063	—	—	—
Phenetol	—	—	0,0212	—	0,01286 (20°)	—
Anisol	—	—	0,0403	—	—	—
Äthylacetat	—	—	0,0223	—	0,00561 (20°)	5,85 (20°)
Isobutylacetat . . .	—	—	0,00577	—	0,00718 (20°)	5,27 (19,5°)
Äthylbenzoat	—	—	0,0259	—	0,02285 (20°)	6,04 (19°)
Isobutylalkohol . .	—	—	0,0258	—	0,04112 (20°)	6,1 (18°)
Äthylalkohol	—	—	0,0366	—	0,01211 (20°)	21,7 (15°)
Allylalkohol	—	—	0,0433	—	—	20,6 (21°)
Methylalkohol . . .	—	—	0,0516	—	0,00623 (20°)	32,5 (16°)
Benzylalkohol . . .	—	—	0,133	—	0,0569 (20°)	10,6 (21°)
Aceton	—	—	0,0608	0,0116	0,01716 (20°)	21,8 (15°)
Acetophenon	—	—	0,1294	0,0292	—	15,5 (17°)

Die Geschwindigkeit zeigte sich der Reihe nach abnehmend bei:

Wasser — Alkohol — Äther — Benzol — Chloroform.

Die Dielektricitätskonstanten sind resp.

75,5 21,7 4,36 2,26 4,95.

Bei der Einwirkung von Triäthylamin auf Jodäthyl ist die Reihenfolge:

Alkohol — Benzol — Äther.

c. Änderung des Gleichgewichts durch das Lösungsmittel. Wie schon betont, hängt die Änderung, welche die

¹⁾ Landolt u. Börnstein. — ²⁾ Landolt u. Börnstein: Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 292. Drude, ibid. 23, 308.

Geschwindigkeit durch Wechsel des Lösungsmittels erleidet, mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammen, welche dieser Wechsel bewirken kann. Im ganzen genommen läßt sich also die Geschwindigkeitsänderung in zwei Teile zerlegen, deren einer auf beide reciproken Reaktionen gleich wirkend, mit den anfangs erwähnten Kontaktwirkungen auf eine Linie zu stellen ist und mit irgend einer physikalischen Eigenschaft des Lösungsmittels zusammenhängen mag. Der andere Teil, auf die reciproken Reaktionen verschieden wirkend, muß spezifischer Natur sein und mit irgend einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und reagierenden Körpern zusammenhängen. Diese Zergliederung des Einflusses vom Lösungsmittel läßt sich auch scharf formuliert aus den Gleichgewichtsbedingungen erhalten.

Sind für zwei Lösungsmittel, z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, die Bedingungen des Gleichgewichts für irgend einen gegebenen Fall

$$K_a = \sum n l C_a \quad \text{und} \quad K_b = \sum n l C_b,$$

so ist schon S. 108 erörtert, wie diese Gleichgewichtskonstanten aus derjenigen für den Gaszustand:

$$K = \sum n l C$$

vermittelt der Absorptionskoeffizienten berechenbar sind. Aber auch unter sich lassen sie sich verknüpfen, indem man nur an dasjenige denkt, was stattfinden wird, falls man die Wasser- und Schwefelkohlenstofflösung der im Gleichgewicht befindlichen Körper zusammen schüttelt. Eine Verschiebung tritt dann ein, bis schließlich der doppelten Forderung Genüge geleistet ist, die durch das Teilungsgesetz und durch die Gleichgewichtsbedingung gestellt wird. Ersteres läuft bekanntlich darauf hinaus, daß für die verdünnte Lösung, falls in beiden Lösungsmitteln der Molekularzustand des betreffenden Körpers derselbe ist, zwischen den Konzentrationen eines jeden Stoffes ein bestimmtes Verhältnis besteht, das als Teilungsverhältnis oder -Koeffizient bezeichnet wird. Dies Verhältnis ist aber für wenig lösliche Körper der Löslichkeit (S) proportional und so entsteht zwischen den obigen Gleichgewichtsbedingungen eine einfache Beziehung, indem:

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{S_a}{S_b}.$$

Also wird jetzt:

$$K_a - K_b = \Sigma n l C_a - \Sigma n l C_b = \Sigma n l \frac{C_a}{C_b} = \Sigma n l \frac{S_a}{S_b}$$

oder

$$K_a - \Sigma n l S_a = K_b - \Sigma n l S_b = K.$$

So erhalten wir aber eine neue Gleichgewichtskonstante K , die vom Lösungsmittel nicht mehr abhängig ist, und welche sich folgenderweise berechnen läßt:

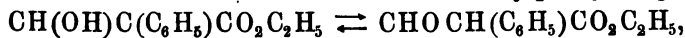
$$K = K - \Sigma n l S = \Sigma n l \frac{C}{S}.$$

Also dieselbe Konzentrationsfunktion tritt auf, nur ist die Einheit nicht die molekulare Menge im Liter, sondern die in gesättigter Lösung vorhandene Menge. Eine sehr einfache Beziehung verknüpft schliesslich diese neue Konstante mit der Umwandlungstemperatur (S. 58). Sind zwei kondensierte Systeme im Gleichgewicht, wie das bei dieser Temperatur der Fall ist, dann sind sie es auch in Berührung mit einem Lösungsmittel. Die Sättigungskonzentration entspricht also auch dort dem Gleichgewicht. Dann ist aber:

$$K = 0.$$

Die neue Beziehung verbindet also sämtliche Gleichgewichte in Lösungsmitteln mit der Umwandlungstemperatur und auch mit dem Gleichgewicht im Gaszustande, es wird dann S die der Maximaltension entsprechende Konzentration.

Diese Schlusfolgerung sei zunächst an der Hand eines bestimmten Beispieles entwickelt. Wählen wir dazu den einfachen Fall einer gegenseitigen Verwandlung von Isomeren, wie z. B. der S. 216 erwähnte Fall der isomeren Formylphenylessigäther:



so ist, der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung

$$\Sigma n l C = K$$

entsprechend

$$l \frac{C_1}{C_2} = K,$$

wo C_1 und C_2 die respektiven Konzentrationen sind, die in irgend einem Lösungsmittel dem Gleichgewicht entsprechen. Diese

Konzentrationen entsprechen denjenigen (S_1 und S_2) der an beiden Isomeren gesättigten Lösung für die Temperatur T , bei der dieselben nebeneinander im Gleichgewicht bestehen, d. i. also bei der Umwandlungstemperatur, für welche demnach

$$l \frac{S_1}{S_2} = K_T = l \frac{C_1}{C_2}.$$

Obige Bezeichnung sagt nun aus, daß, während die Gleichgewichtskonstante K von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden ist, bei Wahl der Sättigungskonzentration als Einheit eine Gleichgewichtskonstante K erhalten wird, gegeben durch

$$l \frac{C_1}{S_1} - l \frac{C_2}{S_2} = K,$$

welche vom Lösungsmittel unabhängig ist und für die Umwandlungstemperatur gleich Null wird¹⁾.

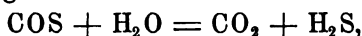
Der so gewonnene Ausdruck läßt sich jetzt auch auf das Gebiet der Geschwindigkeiten übertragen. Das Medium übt auf diese, wie erwähnt, eine doppelte Wirkung aus, deren eine mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammenhängt, deren andere vielleicht auf irgend eine physikalische Eigenschaft des Mediums zurückzuführen ist. Der Einfluss auf das Gleichgewicht verschwindet jedoch, falls man die Sättigung als Konzentrations-einheit wählt. Es liegt also auf der Hand, bei Beurteilung der Geschwindigkeitsänderung auch die Sättigung als konstant zu wählen und statt des durch die Konstante k ausgedrückten Wertes:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k C_i^{n_i} C_{ii}^{n_{ii}} \dots$$

eine Konstante k zu wählen, welche durch folgende Gleichung definiert ist:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k \left(\frac{C_i}{S_i} \right)^{n_i} \left(\frac{C_{ii}}{S_{ii}} \right)^{n_{ii}} \dots$$

Bei Anwendung auf den S. 215 behandelten Fall der Kohlenoxydsulfidzersetzung:



welche in Wasser und wässerigen Lösungen verfolgt wurde, wären dem entsprechend die Absorptionskoeffizienten (A) zu

¹⁾ Kuriloff, Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 697.

bestimmen und die Werte von k zu vergleichen, welche aus folgendem Ausdrucke hervorgehen:

$$-\frac{dC}{dt} = k \frac{C}{A}.$$

Vielleicht tritt dann die Beziehung zur inneren Reibung klarer hervor.

Schließlich sei noch hinzugefügt, was auf dem Gebiete der Gleichgewichtsverschiebung experimentell vorliegt. Wesentlich sind hier die Beobachtungen bezüglich des Einflusses vom Lösungsmittel auf die Molekulargröße von Körpern, welche als Doppelmoleküle auftreten können und auf die elektrolytische Dissociation. In ersterer Hinsicht sei bemerkt, daß die Karbonsäuren, die Oxime, die Alkohole u. s. w., also besonders hydroxylhaltige Körper in Kohlenwasserstoffen, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst, doppeltes Molekulargewicht zeigen. Die Molekularkomplexe zerfallen dagegen, wenn jene Körper in Wasser gelöst werden; auch Alkohole, Äther, Ester, Acetone, Phenole wirken, wenn auch weniger vollständig, als dissociierende Medien¹⁾. Andererseits zeigt Wasser die bekannte Erscheinung der elektrolytischen Dissociation bei Salzen, Säuren und Alkalien; daneben stehen Methylalkohol und Ameisensäure; die anderen Flüssigkeiten haben, soweit untersucht, diese dissociierende Wirkung nur in geringem Grade²⁾. Nernst³⁾ bringt beide Wirkungen in Zusammenhang mit der Dielektritätskonstante, welche für Wasser (75,5) den höchsten bekannten Wert, für die Ameisensäure (62) den nächst hohen Wert hat u. s. w. Brühl⁴⁾ bringt dieselben in Beziehung mit dem Sauerstoffgehalt und führt sie auf freie Sauerstoffaffinitäten zurück. Thatsächlich steht nun, nach Thwing⁵⁾, die Dielektritätsconstante mit dem Sauerstoffgehalt im nächsten Zusammenhang. Nach den obigen Entwicklungen ist kaum zu erwarten, daß eine einzige physikalische Eigenschaft für diese Gleichgewichtsverhältnisse entscheidend ist.

¹⁾ Siehe u. a. Beckmann, Paterno, Auwers, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 595; 21, 337. — ²⁾ Kablukoff, l. c. 4, 429. Wakemann, l. c. 11, 63. Zelinsky, l. c. 21, 49. — ³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 534. — ⁴⁾ l. c. 18, 514. — ⁵⁾ l. c. 14, 298.

Auch schließt Zanninovich-Tessarini¹⁾ aus einer Untersuchung mit Ameisensäure, „daß die Ameisensäure thatsächlich ein Lösungsmittel ist, das die Salze elektrolytisch sehr stark dissoziiert, und dies würde mit ihrer bedeutenden Dielektricitätskonstante übereinstimmen, aber die Säuren, die sich im Wasser fast gänzlich dissoziieren, thun es in der Ameisensäure gar nicht; noch mehr, sie scheinen in derselben eine bedeutendere Molekularaggregation zu haben, als die ist, die dem einfachen Moleküle entspricht. Somit hat es den Anschein, daß die Thatsache, daß das Lösungsmittel eine bedeutende Dielektricitätskonstante besitzt, nicht immer für sich allein eine genügende Ursache ist, die elektrolytische Dissociation hervorzurufen und zu begünstigen. Übrigens ist die Thatsache allgemein, d. h. daß die Ordnung der Dissociation der verschiedenen Stoffe nicht dieselbe ist in den verschiedenen Lösungsmitteln, was beweist, daß die Erscheinung der Ionisation nicht in absoluter Abhängigkeit von einer einzigen physikalischen Eigenschaft derselben sein kann, ohne auszuschließen, daß der hauptsächlichste Faktor davon die Dielektricitätskonstante ist“.

Für Reaktionsgeschwindigkeit ist wesentlich, daß die lockernde resp. dissoziierende Wirkung des Mediums überall dort die Geschwindigkeit erhöhen wird, wo es sich um eine Umwandlung handelt, die gerade an der gelockerten Stelle zum Zerfall führt.

B. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Thatsachenmaterial.

Bestimmung und Ausdruck des Temperatureinflusses. Handelt es sich um die Feststellung von Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, so ist zunächst festzustellen, ob und wann die betreffende Reaktion derart vor sich geht, daß die Beziehung zwischen Zeit und umgewandelter Menge sich dem Ausdruck:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k C_i^{n_i} C_{ii}^{n_{ii}}$$

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 259.

anpaßt. Erst wenn diese Voraufgabe erledigt ist, läßt sich k für verschiedene Temperaturen ermitteln und so ein scharfes Bild vom Temperatureinfluss erhalten.

Als Beispiel sei die Umwandlung der Dibromessigsäure in wässriger Lösung gewählt, welche nach der Gleichung:



vor sich geht und dem entsprechend der monomolekularen Gleichung

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

Genüge leistet.

Die aus der integrierten Gleichung nach früherem (S. 187) berechneten k -Werte zeigten sich bei verschiedenen Temperaturen, wie die folgende Tabelle angiebt:

Temperatur	k (Zeit in Minuten)	Temperatur	k (Zeit in Minuten)
15°	0,00000967	70,1°	0,00169
40°	0,0000863	80°	0,0046
50°	0,000249	89,4°	0,0156
60,2°	0,000654	101°	0,0318

Diese Zahlen geben zunächst der bekannten Thatsache, daß die Geschwindigkeit mit der Temperatur wächst, einen zahlenmäßigen Ausdruck. Sie zeigen ebenfalls, wie groß dieser Temperatureinfluss ist, denn bei einer Erhöhung um 86° ist die Geschwindigkeit von 0,00000967 auf 0,0318, d. i. um das mehr als Dreitausendfache, angestiegen. In zweiter Linie geben diese Zahlen die empirische Hauptbeziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit wieder, welche darin besteht, daß ein gleiches Ansteigen der Temperatur einen gleichen Geschwindigkeitsquotienten bedingt.

Wir wollen hieran zunächst eine weitere empirische Beziehung anknüpfen, und zwar die, daß der Quotient der Geschwindigkeiten bei gleichen Temperaturintervallen auch von Reaktion zu Reaktion meistens wenig differiert und, wie er bei Dibrombernsteinsäure z. B. beim Anstieg von 40° auf 50° gleich $\frac{0,000249}{0,0000863} = 2,88$ ist, auch sonst für je 10° ziemlich oft in die Nähe von 2 zu 3 fällt.

Wird diese empirische Beziehung bei den verschiedenen Reaktionen geprüft, so ist, da nicht immer Bestimmungen für

um 10^0 differierende Temperaturen vorliegen, zunächst die Gleichung anzusetzen, welche obige Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit angiebt, also:

$$\log k = a + bt,$$

woraus der Quotient für eine Temperaturdifferenz von 10^0 sich auf

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

stellt.

Ist z. B. für die Verseifung von Äthylacetat durch Natron für k (Zeit in Minuten) gefunden:

$$\text{bei } 9,4^0 \quad k = 2,307$$

$$, \quad 44,94^0 \quad k = 21,648,$$

so ist:

$$\log 2,307 = a + 9,4b \quad \text{und} \quad \log 21,648 = a + 44,94b,$$

somit:

$$b = 0,0274 \quad \text{und} \quad \frac{k_{t+10}}{k_t} = 1,89.$$

In der nebenstehenden Tabelle sind nun die so gefundenen mittleren Geschwindigkeitsquotienten zusammengestellt.

Bei weitem die meisten Reaktionen zeigen demnach durch ein Ansteigen der Temperatur um 10^0 eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Geschwindigkeit. Auch die Menge ausgeatmeter Kohlensäure, die Respiration bei Weizen, Lupinen und Syringe zeigt zwischen 0^0 und 25^0 eine Beschleunigung, die für 10^0 auf zweiundeinhalbfaches Anwachsen der Geschwindigkeit hinauskommt.

Bedeutend mehr als Verdreifachung zeigt nur die erwähnte Enzymwirkung, d. i. die Spaltung von Salicin durch Emulsin.

Bedeutend weniger als Verdoppelung zeigt nur die Zersetzung von Phosphor- und Arsenwasserstoff. Das hängt aber vielleicht mit der hohen Beobachtungstemperatur zusammen, denn in der großen Mehrheit der bis jetzt beobachteten Fälle nimmt das Geschwindigkeitsverhältnis für 10^0 mit steigender Temperatur ab¹⁾.

¹⁾ Die einzige bis dahin bekannte Ausnahme bildet eben Arsenwasserstoff $k_{256} = 0,00035$; $k_{311} = 0,00084$; $k_{367} = 0,0034$. Diese Zahlen verdienen aber auch deshalb Überprüfung. Cohen, Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 495.

Reaktion ¹⁾	Geschwindigkeit (Zeit in Minuten)		Quotient für 10°
$\text{PH}_3 = \text{P} + \text{H}_2$ ²⁾	$k_{310} = 0,000006$	$k_{512} = 0,00031$	1,2
$\text{AsH}_3 = \text{As} + \text{H}_2$ ²⁾	$k_{256} = 0,00035$	$k_{367} = 0,0034$	1,23
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH}$ ⁴⁾	$k_{9,4} = 2,307$	$k_{44,94} = 21,648$	1,89
$\text{C}_2\text{H}_3\text{ONH}_2$ aq. ⁵⁾	65 bis 100°	—	2,12
$\text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ⁶⁾	$k_{10} = 1$	$k_{32} = 7,15$	2,44
$\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2\text{Na} + \text{NaOH}$ ⁷⁾	$k_{70} = 0,000822$	$k_{130} = 0,217$	2,54
$\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$ aq. ⁷⁾	$k_{80} = 0,0000222$	$k_{130} = 0,00237$	2,55
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$ aq. ⁸⁾	$k_{15} = 0,00000967$	$k_{101} = 0,0318$	2,65
$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl} + \text{KOH}$ ⁹⁾	$k_{24,5} = 0,68$	$k_{43,6} = 5,23$	2,87
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{Cl} + \text{KOH}$ ⁹⁾	$k_{24,5} = 4,9$	$k_{43,6} = 31$	2,68
$(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{Cl} + \text{KOH}$ ⁹⁾	$k_{24,5} = 173$	$k_{43,6} = 1100$	2,66
$(\text{CH}_3)_2\text{COHCHClCH}_3 + \text{KOH}$ ⁹⁾	$k_{24,5} = 193$	$k_{43,6} = 940$	2,7
HPO_3 aq. ¹⁰⁾	0 bis 61°	—	3
$\text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{JCH}_3$ ¹¹⁾	$k_0 = 0,00336$	$k_{30} = 2,125$	3,34
Diazoamido- in Amidoazo- benzol ¹²⁾	$k_{25} = 0,0001$	$k_{55} = 0,0042$	3,48
Zuckerinversion ¹³⁾	$k_{25} = 0,765$	$k_{55} = 35,5$	3,63
$\text{OCS} + \text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁾	$k_{15,05} = 0,00031$	$k_{40,14} = 0,00815$	3,68
Pflanzenrespiration ¹⁵⁾	0 bis 25°	—	2,5
Enzymwirkung ¹⁶⁾	60 „ 75°	—	7,14

Aus diesem schnellen Anwachsen der Geschwindigkeit mit der Temperatur geht hervor, daß verhältnismäßig wenig Reaktionen sich bei leicht erreichbaren Temperaturen (0 bis 100°) zu Geschwindigkeitsmessungen eignen und entweder zu schnell oder scheinbar gar nicht vor sich gehen.

Nehmen wir den anfangs erwähnten Fall der Dibrombernsteinsäure mit der Grundgleichung:

¹⁾ Die durch die Formel vorgestellte Menge in Grammen pro Liter ist Konzentrationseinheit. — ²⁾ Kooy, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 155. — ³⁾ Kooy, s. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik 1896, 138. — ⁴⁾ Reicher, Lieb. Ann. 232, 111. — ⁵⁾ Ostwald, Journ. f. pr. Chem. [2] 27, 1. — ⁶⁾ Hood, Phil. Mag. [5] 20, 1885. — ⁷⁾ Schwab, van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, 1896, 133, 134. — ⁸⁾ van't Hoff, l. c. S. 132. — ⁹⁾ Evans, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 356. — ¹⁰⁾ Sabatier, Compt. rend. 106, 63. — ¹¹⁾ Hecht u. Conrad, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 473. — ¹²⁾ Goldschmidt u. Reinders, Berl. Ber. 29, 1369. — ¹³⁾ Spohr, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 195. — ¹⁴⁾ Buchböck, ibid. 23, 156. — ¹⁵⁾ Clausen, Landw. Jahrbücher 19, 894. — ¹⁶⁾ Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 433.

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

und der integrierten Form

$$l \frac{C_0}{C_t} = kt,$$

so ist die Zeit zur halben Vollendung der Reaktion durch:

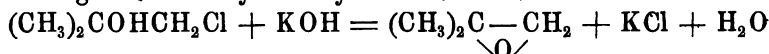
$$kt = l2 = 2,30256 \cdot 0,30103 = 0,693,$$

also

$$t = \frac{0,693}{k} \text{ Minuten,}$$

was bei 15°, für $k = 0,00000967$ auf 71 690 Minuten, d. i. mehr als $1\frac{1}{2}$ Monate und bei 101°, für $k = 0,0318$ auf 22 Minuten, d. i. weniger als $\frac{1}{2}$ Stunde hinauskommt.

Es sei bemerkt, dafs bei mehrmolekularen Reaktionen die Zeitdauer sich willkürlich herabsetzen läfst, und so war es möglich, die sehr hohe Geschwindigkeit $k_{48,6} = 1100$ bei der Einwirkung von Dimethylchlorhydrin auf KOH:



zu messen. Dabei kamen eben $\frac{1}{100}$ normale Lösungen in Verwendung.

2. Der Einfluß von Temperatur auf Geschwindigkeit vom theoretischen Standpunkte.

Die Geschwindigkeit im Umwandlungselement und die Erstarrungsgeschwindigkeit. Es wurde S. 180 ein Fall beschrieben, der die Reaktionsgeschwindigkeit rechnerisch aus anderen Größen zu bestimmen gestattet, und zwar aus der elektromotorischen Kraft (E) des Umwandlungselementes und dessen Leitfähigkeit (L). Die Geschwindigkeit der Umwandlung (ν) ist dann diesen Größen proportional und ergibt sich demnach zu:

$$\nu = aEL. \quad \dots \quad (1)$$

wo a eine von den Einheiten abhängige Konstante ist, die sich mit der Temperatur nicht ändert, und so hängt deren Einfluß auf die Geschwindigkeit mit der Änderung von E und L zusammen. E hängt nach S. 176 von der Umwandlungswärme q ab durch die Beziehung:

$$E = q \frac{P - T}{P},$$

wo P die absolute Umwandlungstemperatur. Demnach läßt Gleichung (1) sich, unter Einführung einer anderen Konstante, umändern zu:

$$\nu = b(P - T)L,$$

wo dann L , die Leitfähigkeit, einen im allgemeinen mit der Temperatur steigenden Wert hat.

Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist also eine aus doppeltem Grunde ansteigende Geschwindigkeit zu erwarten, $P - T$ und L nehmen beide zu. Unterhalb findet die Umwandlung im entgegengesetzten Sinne statt, beim Sinken der Temperatur liegt dann im Zunehmen von $P - T$ Grund zur Beschleunigung vor, der aber die Änderung in L entgegentritt. Soweit untersucht, zeigen die Umwandlungserscheinungen in deren Geschwindigkeitsänderung ein dem entsprechendes Bild. Oberhalb der Umwandlungstemperatur steigt die Geschwindigkeit regelmäßig an, unterhalb zeigt sie sich, beim Schwefel z. B. (Umwandlungstemperatur $95,6^\circ$), anfangs ansteigend, erreicht dann bei etwa 35° einen Maximalwert, geht dann zurück und wird unterhalb 0° äußerst klein. Genauere Bestimmungen der Geschwindigkeit wurden bei der entsprechenden Erstarrungserscheinung von Gernoz¹⁾ für Phosphor und Schwefel, von Tammann²⁾ für Benzophenon und einige organische Verbindungen angestellt. Sämtliche Körper zeigen auch das beim Schwefel gefundene Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit und wenig unterhalb des Erstarrungspunktes ist die Geschwindigkeit annähernd der Unterkühlung proportional.

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit in homogenen verdünnten Systemen. Das bis dahin unbekannte Gesetz, welches den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen verdünnten Systemen, also Gasen oder Lösungen, beherrscht, muß, wie beim Einfluß des Lösungsmittels (S. 217), denjenigen der Temperatur auf das Gleichgewicht als Konsequenz enthalten. Die im letzten Falle erreichte Klarlegung der Gesetze durch den Ausdruck

¹⁾ Journ. de Phys. [2] 2, 159. — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 326.

$$\frac{dK}{dT} = \frac{d\Sigma n l C}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

bietet also einen Anhaltspunkt. Voraussichtlich stellt sich demnach auch hier der Temperatureinfluss aus zwei Gliedern zusammen, die sich bei Behandlung des Einflusses vom Lösungsmittel trennen ließen und deren eines, auf die beiden das Gleichgewicht herbeiführenden reciproken Reaktionen verschieden wirkend, der Gleichgewichtsverschiebung entspricht, während das andere die reciproken, vielleicht sämtliche Reaktionen in gleicher Weise beeinflusst. Vom theoretischen Standpunkte lässt sich weiter darauf hinweisen, daß die Gleichgewichtsverschiebung ausbleibt für den Fall

$$q = 0$$

und daß demnach das Temperaturgesetz sich voraussichtlich bei Reaktionen, die nicht von Wärmetönung begleitet sind, am einfachsten herausstellen wird, die gegenseitige Verwandlung optischer Isomeren, wie Links- und Rechtsbromessigsäureester¹⁾, wäre in dieser Beziehung ein Idealfall.

Bei Abwesenheit diesbezüglicher Daten handelt es sich darum, diejenige Temperaturgeschwindigkeitsfunktion zu erörtern, welche der obigen Temperaturgleichgewichtsfunktion entspricht. Letztere Beziehung sei zu diesem Zwecke derart umgeändert, daß sie direkt die Geschwindigkeitskonstanten enthält.

Wählen wir dazu, wie auf S. 198, Konzentrationsverhältnisse, die gerade den Umwandlungsverhältnissen entsprechen, wodurch von Konzentration des ersten Systems C_i und des zweiten C_{ii} gesprochen werden kann, dann ist:

$$\frac{d\Sigma n l C}{dT} = \frac{d l C_{ii}^{m_i}}{dT} - \frac{d l C_i^{m_i}}{dT}$$

und

$$\frac{d l C_{ii}^{m_i}}{dT} - \frac{d l C_i^{m_i}}{dT} = \frac{d l k_{ii}}{dT} - \frac{d l k_i}{dT},$$

wo k_i und k_{ii} (nach S. 199) die Geschwindigkeitskonstanten der reciproken Reaktionen, somit:

$$\frac{d l k_{ii}}{dT} - \frac{d l k_i}{dT} = \frac{q}{2T^2}.$$

¹⁾ Walden, Berl. Ber. 31, 1416.

Die Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Temperatur muß also von der Form sein, daß bei Subtraktion der reciproken Werte obige Differenz hervortritt.

Eine Form, wie sie z. B. von Warder¹⁾ vorgeschlagen wurde,

$$(a + k)(b - t) = c$$

genügt offenbar dieser Anforderung nicht.

Als einfachste Form empfiehlt sich:

$$\frac{dlk}{dT} = \frac{A}{T^2} \dots \dots \dots (1)$$

von Arrhenius²⁾ vorgeschlagen, nachdem van't Hoff³⁾ die etwas kompliziertere

$$\frac{dlk}{dT} = \frac{A}{T^2} + B \dots \dots \dots (2)$$

mit Erfolg prüfte. Dieselbe enthält als speciellen Fall (für $B = 0$) die Arrhenius'sche Beziehung und (für $A = 0$) die älteste, von Berthelot⁴⁾ in Vorschlag gebrachte:

$$\frac{dlk}{dT} = B \dots \dots \dots (3)$$

Noch andere Funktionen wurden vorgeschlagen, welche mit einer weiteren Ausarbeitung der Grundformel

$$\frac{dlk_{II}}{dT} - \frac{dlk_I}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

in Zusammenhang zu bringen sind. Es ist dort q die Wärme, welche eine Reaktion entwickelt. Dieselbe ist im allgemeinen nicht völlig konstant, sondern ändert sich durch die Differenz der specifischen Wärmen S_1 und S_2 beider Systeme. Die Anwendung des Gesetzes von Hefs beweist dies:

Geht man vom zweiten Systeme zum ersten bei T über, so erhält man q_T , kühlt dann das erste bis 0, so erhält man $S_1 T$, wird dann das zweite gebildet, so erhält man $-q_0$ und schließlich beim Erwärmen bis T die Wärme $-S_2 T$. Nach Hefs ist dann:

$$q_T + S_1 T - q_0 - S_2 T = 0$$

oder

$$q_T = q_0 + (S_2 - S_1)T.$$

¹⁾ Berl. Ber. 14, 1865. — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 226. —

³⁾ Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884. — ⁴⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 1862, p. 110. Hood, Phil. Mag. [5], 20.

Dem entsprechend wird der obige Ausdruck:

$$\frac{dlk_2}{dT} - \frac{dlk_1}{dT} = \frac{q_0 + aT}{2T^2}.$$

Wird dann in der Weise verfahren, wie es Arrhenius that, so entsteht

$$\frac{dlk}{dT} = \frac{A + BT}{T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

welche Form Kooy¹⁾ vorschlug, während als deren specieller Fall für $A = 0$ sich die Formel von Harcourt und Esson²⁾ ableiten läßt:

$$\frac{dlk}{dT} = \frac{B}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Sämtliche Vorschläge lassen sich also in die Formel

$$\frac{dlk}{dT} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

zusammenfassen.

Eine Wahl zwischen den vorgeschlagenen Gleichungen zu treffen, ist bis dahin unmöglich. Arrhenius bringt in die seinige den Grundgedanken hinein, daß die Zunahme der Geschwindigkeit von einer zunehmenden Dissociation im Molekül herrührt und dieselbe dem Dissociationsgesetz in ursprünglicher Form gehorcht. In diesem Falle ist zu erwarten, daß, falls monomolekulare Reaktionen durchschnittlich eine Verdoppelung der Geschwindigkeit pro 10° aufweisen, bei z. B. bimolekularen Vorgängen eine ungefähre Vervierfachung derselben eintreten würde. Diese Konsequenz geht aus meiner Formel (2) nicht hervor und dieselbe läßt die S. 228 betonte Zerlegung in zwei Glieder zu, von denen das eine, $\frac{A}{T^2}$, mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammenhängt, da für reciproke Reaktionen:

$$\frac{A_1}{T^2} - \frac{A_2}{T^2} = \frac{q}{2T^2}$$

sein muß; während das andere Glied B eine für beide Reaktionen gleiche Temperaturwirkung vertritt.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 155. — ²⁾ Proc. Roy. Soc. 58, 112.

Noch eine zweite Überlegung läßt sich an die Beziehung

$$\frac{dlk_2}{dT} - \frac{dlk_1}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

zur Beantwortung der Frage anknüpfen, ob der Geschwindigkeitsquotient für 10° Temperaturdifferenz, z. B. zwischen 0° und 10°, stark variieren kann. Für reciproke Reaktionen, z. B. Salzsäurebildung und Spaltung, läßt sich dies sehr scharf aussagen. Integrieren wir, unter Annahme eines konstanten q bei einem Intervall von 10°, so wird:

$$l \frac{k_1}{k_2} = -\frac{q}{2T} + \text{Konst.}$$

und

$$\left(l \frac{k_2}{k_1} \right)_{10} - \left(l \frac{k_2}{k_1} \right)_0 = \frac{q}{2} \left(\frac{10}{273.283} \right),$$

also

$$\log \left\{ \left(\frac{k_2}{k_1} \right)_{10} : \left(\frac{k_2}{k_1} \right)_0 \right\} = \frac{5q}{2,3 \cdot 273.283} = \frac{q}{39539}$$

oder

$$\left(\frac{k_2}{k_1} \right)_{10} : \left(\frac{k_2}{k_1} \right)_0 = 10^{\frac{q}{39539}}.$$

Die stärkste Abweichung ist also bei der reciproken Umwandlung zu erwarten, welche von großer Wärmetönung begleitet ist. Nehmen wir einen der höchsten Werte, Salzsäurebildung und Spaltung:



so ist

$$q = 44\,000 \quad \text{also} \quad \left(\frac{k_2}{k_1} \right)_{10} : \left(\frac{k_2}{k_1} \right)_0 = 17,2.$$

Die bis dahin am stärksten voneinander abweichenden Geschwindigkeitsquotienten (S. 225) sind 7,14 für Enzymwirkung und 1,2 für Arsenwasserstoff, also ein Verhältnis von 6 : 1.

3. Die Entzündungstemperatur.

Wenden wir jetzt das Hauptergebnis, welches auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeiten in deren Beziehung zur Temperatur erhalten wurde, gleiche Geschwindigkeitsquotienten bei gleichen Temperaturdifferenzen, an. Man stößt dann auf die

eigentümliche Konsequenz, daß eine bei irgend einer Temperatur vor sich gehende Reaktion auch bei jeder anderen Temperatur stattfindet.

In schroffem Gegensatz hiermit steht eine Reihe von Erscheinungen, längst bekannt, ehe irgend eine Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt war, und die darauf hinweist, daß bis zu einer gewissen Temperaturgrenze gar keine Verwandlung stattfindet; dieselbe tritt erst bei einer bestimmten Temperatur ein, welche bei brennbaren Stoffen als Entzündungstemperatur bezeichnet wird¹⁾. Auf entsprechende Erscheinungen bei sehr tiefer Temperatur wurde, speciell von Pictet, neuerdings wieder die Aufmerksamkeit gelenkt. Fast sämtliche, sonst bei gewöhnlicher Temperatur energisch vor sich gehende Reaktionen werden bei dieser Temperatur praktisch gehemmt. Natrium und Salzsäure z. B. greifen sich bei -80° nicht sichtbar an. Eine eingehendere Untersuchung gerade dieses Falles²⁾ zeigte aber, daß es sich um eine Verzögerung handle; die Salzsäure enthielt, obwohl sie scheinbar nicht eingewirkt hatte, dennoch Natrium. Bei den meisten Entzündungserscheinungen hat sich analoges gezeigt, und zwar, daß unterhalb der Entzündungstemperatur sich eine langsame Reaktion bemerkbar macht und die betreffende Temperatur also nicht diejenige ist, bei der eine Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich ins Leben tritt, und vorher gar nichts stattfand. Es läßt sich dann auch bei Reaktionen, die von Wärmeentwicklung begleitet sind, eine eben durch diese Wärmeentwicklung bewirkte Beschleunigung erwarten, welche der schon stattfindenden langsamen Umwandlung den explosiven Charakter verleiht.

Mit diesen Erörterungen ist jedoch die ganze Frage nicht erledigt und speciell die neuen Untersuchungen in Bezug auf das „scheinbare Gleichgewicht“ legen wieder den Gedanken nahe, daß beim systematischen Verfolgen einer Geschwindigkeit bei allmählich tieferen Temperaturen ein Zurücksinken derselben auf Null eintritt. Andeutungen davon liegen schon in der lang-

¹⁾ L. Meyer, *Dynamik der Atome* 1883, S. 417. Bunsen, *Gasom. Methoden* (1877), S. 336. — ²⁾ Dorn und Völlmer, *Wied. Ann.* 60, 468.

samen Oxydation des Phosphors vor. Derselbe entzündet sich bei einer Temperatur, die, häufig auf 40° angegeben, mit den Umständen wohl stark veränderlich ist, und diese Entzündung entspricht wohl der oben erwähnten von starker Wärmeentwicklung begleiteten Erscheinung der Bildung von Phosphorpentoxyd. Dieser Entzündung geht aber eine langsame Oxydation voran, welche von der bekannten Phosphoreszenz begleitet und in der Bildung eines Oxydes $P_2O^1)$ begründet ist; es ist nun diese langsame Oxydation, die ebenfalls bei Temperaturerniedrigung durch eine scharfe untere Grenze abgeschlossen scheint. Schon die Fig. 62, S. 207 macht dies ersichtlich. Dieselbe enthält das Resultat der Untersuchungen von Joubert, welche wesentlich die Druckgrenze zu bestimmen erzielten und zeigten, daß bei $1,4^{\circ}$ erst unterhalb 355 mm, bei $19,2^{\circ}$ erst unterhalb 760 mm, Leuchten, also Oxydation, auftritt, während dazwischen die Druckgrenze eine ziemlich lineare Funktion der Temperatur ist. Daraus folgt aber unmittelbar, daß bei gegebenem Druck eine Temperaturgrenze besteht, unterhalb welcher das Leuchten ganz und gar aufhört, bei 529 mm fand sie sich z. B. bei $8,9^{\circ}$. Es sei hinzugefügt, daß die Entzündung der Mischung von Phosphorwasserstoff (PH_3) und Sauerstoff ebenfalls an eine mit der Temperatur sich ändernde Druckgrenze gebunden ist und vollkommen entsprechendes sich also auch hier erwarten läßt.

Wiewohl die betreffende Grenze von Umständen (Feuchtigkeit z. B.) abhängig ist, macht doch der sich bietende Anschluß an die neuerdings beobachteten „scheinbaren Gleichgewichtszustände“ jene Erscheinung von höchstem Interesse.

C. Einfluß von Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Einfluß des Druckes ist wohl derjenige, der am leichtesten thermodynamischen Entwicklungen zugänglich erscheint und so wäre auch dessen Behandlung derjenigen des Temperatureinflusses voranzustellen, falls nicht gerade, der experimentellen Schwierigkeit wegen, die Frage des Druckeinflusses auf

1) Besson, Compt. rend. 124, 763.

die Reaktionsgeschwindigkeit nur in ganz vereinzelten Fällen erledigt wäre.

Zweierlei ist hier jedoch zu unterscheiden. Handelt es sich bei verdünnten Gasen um Druckänderung (resp. bei verdünnten Lösungen um diejenige des osmotischen Druckes), so ist der Einfluß auf die Geschwindigkeit von vornherein gegeben und auch durch das Experiment bestätigt. Wir können dann auch ganz kurz auf frühere Entwicklungen und Betrachtungen hinweisen. Der Druck (in kg pro Mr²) ist in derartigen Fällen durch folgende Beziehung gegeben:

$$APV = 2T,$$

wo V das Volumen (in Mr³), welches ein Kilogramm-molekül enthält. Bei der gewählten Konzentrationseinheit (ein Gramm-molekül im Liter) wird:

$$V = \frac{1}{C}$$

und demnach

$$AP = 2CT.$$

Sind mehrere Gase gemischt, so wird hierin:

$$C = C_i + C_{ii} + \text{u. s. w.} = \Sigma C,$$

also der Druck

$$P = \frac{2T}{A} \Sigma C.$$

Indem nun eine Geschwindigkeit gegeben ist durch:

$$-\frac{dC}{dt} = k C_i^{m_i} C_{ii}^{m_{ii}} \dots = k C^{\Sigma n}$$

sind Geschwindigkeit und Druck in bekannter Weise miteinander verknüpft.

Noch leichter läßt sich die Frage nach dem Einfluß einer Druckänderung auf die Geschwindigkeit erledigen. Indem nach obigem die Konzentration dem Druck direkt proportional ist, folgt aus der letzten Gleichung unmittelbar für das Geschwindigkeitsverhältnis bei Drucken von resp. p und P :

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right)_p : \left(-\frac{dC}{dt}\right)_P = \left(\frac{p}{P}\right)^{\Sigma n} = \left(\frac{p}{P}\right)^N,$$

wo Σn die Summe der Moleküle (N), welche sich an der Reaktion beteiligen. Dies Geschwindigkeitsverhältnis bezieht sich

aber auf die Änderung der Konzentration in der Zeiteinheit, d. i. also auf die in der Volumeneinheit umgewandelte Menge. Gilt es die Umwandlung in der Gesamtmenge $\left(-\frac{dS}{dt}\right)$, so ist zu berücksichtigen, daß:

$$\frac{dS}{dt} = V \frac{dC}{dt},$$

also

$$\begin{aligned} \left(-\frac{dS}{dt}\right)_p : \left(-\frac{dS}{dt}\right)_P &= V_p \left(-\frac{dC}{dt}\right)_p : V_P \left(-\frac{dC}{dt}\right)_P \\ &= \frac{P}{p} \left(\frac{p}{P}\right)^N = \left(\frac{p}{P}\right)^{N-1}. \end{aligned}$$

Die Totalumwandlung ist also bei monomolekularen Reaktionen, wo $N = 1$, vom Drucke unabhängig; bei bimolekularen, d. h. für $N = 2$, dem Drucke proportional; und schließlic für $N = 3$, d. i. für trimolekulare Umwandlungen, proportional dem Quadrate des Druckes.

Im früheren (S. 185) finden sich schon die Daten, welche diese Beziehungen bestätigen, nur war dort nicht vom Druck, sondern von der begleitenden Volumen- oder Konzentrationsänderung die Rede.

1. Thatsachenmaterial.

Handelt es sich also bei Gasen um ein im wesentlichen gelöstes Problem, so liegt es ganz anders für den einfachen Fall eines Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Flüssigkeiten oder festen Körpern; verdünnte Lösungen sind hier wieder in den Vordergrund zu stellen, weil dort die Gleichgewichtsgesetze bekannt sind. Das diesbezügliche Thatsachenmaterial ist aber so gering, daß es sich hier in vollem Umfange anführen läßt.

Nachdem u. A. Spring in zahllosen Versuchen nachwies, daß unter Einfluß von Druck Reaktionen, wie z. B. Verbindung von Schwefel und Zink, stattfinden und schließlic auch das Eintreten von Explosionen durch Stofs, wie beim Dynamit, den Beweis zu liefern scheint, daß Druck eine Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen oder veranlassen kann, rühren die ersten Messungen einer

Geschwindigkeitsänderung mit positivem Erfolge von Röntgen¹⁾ her. Es ergab sich, daß durch 500 Atmosphären Druck die Geschwindigkeit der Inversion von Zucker durch Salzsäure verkleinert wird. Daran reiht sich eine ausführlichere Untersuchung von Rothmund²⁾, der wir folgendes entnehmen:

a. Eine 20proz. Rohrzuckerlösung, die Salzsäure bis zur Normalität enthält. Die Geschwindigkeitskonstante, geteilt durch 2,30256 (mit dekadischen Logarithmen berechnet), multipliziert mit 10^6 , also $\frac{10^6 k}{2,30256}$ (Zeit in Minuten) ergab sich:

Temperatur	Druck	$\frac{10^6 k}{2,30256}$	Temperatur	Druck	$\frac{10^6 k}{2,30256}$
16°	250 Atm.	1664	15°	500 Atm.	1337
16°	1 "	1702	15°	1 "	1416

Also eine Abnahme von 1 Proz. für 100 Atmosphären, wie auch Röntgen fand.

b. Eine 5proz. Methylacetatlösung, normale Salzsäure:

14°	500 Atm.	1294	14°	200 Atm.	1144
14°	400 "	1260	14°	100 "	1109
14°	300 "	1197	14°	1 "	1073

Also eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle, welche sich nach Stern³⁾ noch in höherem Grade bei Essigsäure und bei Ammoniak zeigte:

0,2 Grammmol. Methylacetat + 0,175 Grammmol. Essigsäure im Liter.

Temperatur	Druck	$\frac{k}{2,30256}$ (Zeit in Minuten)
30,7 bis 30,5°	500 Atm.	0,0000194
30,7 " 30,5°	1 "	0,0000141
30,2 " 30,51°	500 "	0,0000203
30,2 " 30,51°	1 "	0,0000145

2. Theoretische Erörterungen über den Druckeinfluss.

Das Umwandlungselement. Suchen wir zunächst wieder für die theoretischen Erörterungen den Anschluß an das Um-

¹⁾ Wied. Ann. 45, 98. — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 170. —

³⁾ Wied. Ann. 59, 652.

wandlungselement (S. 178), in dem die Geschwindigkeit einer Reaktion in bekannter Weise durch elektromotorische Kraft und elektrolytische Leitfähigkeit beherrscht wird. Der Einfluss des Druckes auf die Geschwindigkeit ist dann bei Kenntnis dessen Einflusses auf die oben genannten Faktoren gegeben.

Der Einfluss, welchen der Druck auf die elektromotorische Kraft hat, ist theoretisch durch eine Beziehung bekannt, die sich auch experimentell bestätigt hat. Ist E_0 die in Kalorien ausgedrückte elektrische Arbeit, welche eine Umwandlung ohne Druck pro Äquivalentkilogramm leisten kann, ist die betreffende Umwandlung von einer Volumenvergrößerung V (in Mr³) begleitet, so wird ein Druck P (in kg pro Mr²) eine Arbeitsleistung von APV in Kalorien in Anspruch nehmen, die elektrische Arbeit wird also vermindert zu:

$$E_P = E_0 - APV$$

und die elektromotorische Kraft dem entsprechend geändert. Diese von Gibbs¹⁾ hergeleitete Beziehung ist von Braun²⁾ und Gilbault³⁾ experimentell bestätigt, wonach z. B. das Bunsen-Element bei 100 Atmosphären eine um 4,05 Millivolt verminderte elektromotorische Kraft hat, während 3,83 sich berechnet. Bei Reaktionen ohne Volumenänderung fiel also dieser Faktor weg und so wäre auch hier (S. 228) die gegenseitige Verwandlung von optischen Isomeren z. B. der theoretisch einfache Fall.

Der Einfluss des Druckes auf die Leitfähigkeit ist, da derselbe bis nun nicht unter einheitlichen Gesichtspunkt gebracht wurde, eine experimentell festzustellende Größe. Für normale Salzsäure stieg sie bei 18° durch 260 Atmosphären um 1,6 Proz. an; für normale Essigsäure bei 14° um 7,14 Proz.⁴⁾

Verdünnte Lösungen. Handelt es sich um die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Lösungen, so ist wieder die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Gleichgewicht in den Vordergrund zu stellen und zunächst auf die Gleichgewichts-

¹⁾ Thermodyn. Studien, S. 396. — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 270. — ³⁾ Compt. rend. 113, 465. — ⁴⁾ Fanjung, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 685.

verschiebung durch Druck Rücksicht zu nehmen. Dieselbe ist nach Planck¹⁾ durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{d \log K}{dp} = \frac{\Delta v}{2T},$$

wo Δv die Volumenänderung (in Mr³), falls die kilogramm-molekulare Menge des ersten Systems sich in das zweite verwandelt (p in kg pro Mr²); die Gleichgewichtsverschiebung fällt also auch hier fort, falls die Volumenänderung gleich Null ist. Die Gleichgewichtskonstante steht in der früher (S. 198) erörterten Beziehung zu den Geschwindigkeitskonstanten:

$$K = \frac{k_{II}}{k_I},$$

also

$$\frac{d \log k_{II}}{dp} - \frac{d \log k_I}{dp} = \frac{\Delta v}{2T} = \frac{V''}{2T} - \frac{V'}{2T},$$

wo V'' das Volumen des zweiten, V' dasjenige des ersten darstellt. Eine Zerlegung nach S. 229 führt also zur möglichen Formel:

$$\frac{d \log k}{dp} = \frac{V}{2T} + A,$$

welche, falls die Änderung vom Volumen (V) durch den Druck (p) unberücksichtigt bleibt, zu

$$\frac{d \log k}{dp} = \text{Konst.}$$

führt. Also gleiche Geschwindigkeitsquotienten bei gleichen Druckdifferenzen, wie bei dem Temperatureinfluß. Obige Daten reichen zur Prüfung kaum aus.

3. Entzündungsdruck.

Es handelt sich noch darum, eine Beziehung hervorzuheben, welche zwischen Einfluß von Temperatur und Druck auf Reaktionen notwendig bestehen muß. Wie S. 207 erwähnt, liegen Andeutungen eines diskontinuierlichen Einflusses der Temperatur auf Reaktionsgeschwindigkeiten vor und die Fig. 62 auf S. 207 gab z. B. für das Leuchten des Phosphors die als Funktion von

¹⁾ Wied. Ann. 32, 495. Thermodynamik 1897, S. 218.

Temperatur und Druck aufgetragene Grenze zwischen den beiden Gebieten, wo unten noch Phosphoreszenz, also Oxydation, und oben keine mehr stattfindet. Diese Grenze, welche nach einigen das Gebiet des wirklichen von demjenigen des scheinbaren Gleichgewichtes trennt, muß also eine Diskontinuität, nicht nur im Temperatur-, sondern auch im Druckeinfluß bedingen. Dem Laufe der Grenze entsprechend, wird aber eigentümlicherweise, indem Temperatursteigung die Oxydation plötzlich einleitet, durch Druck gerade bei dessen Abnahme daselbe bewirkt. Dies zeigt auch eben die auffallende Entdeckung Davys, daß Phosphorleuchten erst unter bestimmtem Sauerstoffdruck eintritt. Wichtig ist diese Thatsache um so mehr, als entsprechende Erscheinungen in anderen Fällen sich zeigen. Nach Joubert¹⁾ verhalten sich Schwefel und Arsen wie Phosphor; gasförmiger Phosphorwasserstoff, mit Sauerstoff gemischt, explodiert beim Ausdehnen²⁾; Siliciumwasserstoff verhält sich entsprechend³⁾ und die Entzündungstemperatur des Knallgases sinkt von 620° auf 540° durch eine Druckabnahme von 760 auf 360 mm⁴⁾; auch Aldehyd scheint bei höheren Sauerstoffdrucken der Oxydation unfähig zu sein⁵⁾. Die betreffende Erscheinung wurde beim Phosphorwasserstoff (PH₃) etwas weiter verfolgt⁶⁾ und es zeigte sich, daß immerhin im Gebiete des sog. „scheinbaren Gleichgewichts“ Oxydation stattfindet, die, ohne sich merkbar zu beschleunigen, nach bestimmter durch Oxydation verursachter Druckabnahme zur Explosion führt:

Zeit in Stunden	Druck	Druckabnahme pro Stunde	Zeit in Stunden	Druck	Druckabnahme pro Stunde
0	765		21	696,5	
2	757	4	25	685,5	2,8
8	737	3,3	31	665	3,4
12	724	3,2	34	655	3,3

Explosion erfolgt kurz nachher.

¹⁾ Thèse 1874. — ²⁾ Houton de Labillardière, Ann. de Chim. et de Phys. 16, 304. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik 1896. —

³⁾ Friedel u. Ladenburg, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 23, 430. —

⁴⁾ Mitscherlich, Berl. Ber. 26, 399. — ⁵⁾ Ewan, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 340. — ⁶⁾ van de Stadt, l. c. 12, 322.

D. Die fortschreitende Reaktionswelle.

Bisher handelte es sich um die Geschwindigkeit einer Reaktion, welche sich durch die ganze der Umwandlung fähige Masse gleichmäßig und gleichzeitig zeigt. Nur bei der vorübergehenden Erörterung der Kontaktwirkungen war von einer lokalen Wirkung die Rede, welche jedoch lokalisiert blieb. Die Erscheinungen, die jetzt mitzuteilen sind, betreffen die in einem reaktionsfähigen Körper oder Gemisch von lokalen Ursachen eingeleiteten Umwandlungen, die sich durch die ganze Masse hindurch fortpflanzen.

Die Möglichkeit einer derartigen Fortpflanzung ist dadurch gegeben, daß eine Reaktion Erscheinungen oder Änderungen hervorrufen kann, die umgekehrt im Stande sind, die Reaktion einzuleiten oder zu beschleunigen. Von größter Bedeutung sind diesbezüglich die Temperatur und der Druck, und so kann sich durch eine der Reaktion fähige Mischung oder Substanz eine Welle von hoher Temperatur oder hohem Druck fortpflanzen, die vollständige oder nahezu vollständige Umwandlung zur Folge hat. Erstere ist die altbekannte, u. a. von Bunsen untersuchte, durch Gase z. B. sich fortpflanzende Verbrennungserscheinung; letztere ist die erst in der neueren Zeit u. a. von Berthelot studierte Explosionswelle.

1. Die fortschreitende Verbrennung.

Bekanntlich sind Körper oder Mischungen, wie Knallgas, Schießpulver u. s. w., im Stande, durch lokale Erhitzung totale Umwandlung zu erleiden. Grundbedingung in derartigen Fällen ist, daß die Temperatur, welche nötig ist, um die Reaktion einzuleiten, die sog. „Entzündungstemperatur“, tiefer liegt als diejenige, welche durch das Stattfinden der Reaktion erreicht wird, die sog. „Verbrennungstemperatur“. Über diese beiden Temperaturen sei also zunächst das Wesentliche vorgebracht.

a. Verbrennungstemperatur. Die infolge einer Umwandlung auftretende Temperatur, bei Verbrennungen als „Verbren-

nungstemperatur“ bezeichnet, läßt sich in erster Linie direkt bestimmen. Mallard und Le Chatelier¹⁾ z. B. fanden dieselbe mit der Platinrhodiumthermosäule²⁾ des letzteren für die Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff im Verhältnis $2\text{CO}:\text{O}_2$ auf 3200° ; wurde statt Sauerstoff die entsprechende Menge Luft genommen, so ergab sich 2050° . Theoretisch handelt es sich um die Frage nach der Temperatur, bis zu welcher das Produkt der Umwandlung durch die bei der Umwandlung entwickelte Wärme erhitzt werden kann³⁾. Ist die Wärmeentwicklung in Kalorien W , die spezifische Wärme konstant S , so ist die Temperatursteigung Δ gegeben durch:

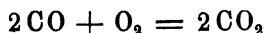
$$\Delta = \frac{W}{S}.$$

Bei Einführung von Zahlen ist in Bezug auf die entwickelte Wärme die allerdings geringe Differenz zwischen den beiden Fällen zu berücksichtigen, daß die Verbrennung bei konstantem Volumen (in der kalorimetrischen Bombe also) oder bei konstantem Druck (in gewöhnlicher Weise bestimmte Verbrennungswärme) vor sich geht. Ersteres ist der Fall bei Explosion in geschlossenem Raume, letzteres in der Flamme, und offenbar wird infolge der freien Ausdehnung im letzten Falle eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt, die für jedes Kilogrammolekül in Kalorien:

$$APV = 2T,$$

also bei gewöhnlicher Temperatur $2(273 + 17) = 580$ beträgt.

Die Verbrennungswärme bei konstantem Druck W_P wurde für Kohlenoxyd pro Kilogrammolekül ($\text{CO} = 28$) zu 68000 gefunden. Entsprechend der Gleichung



tritt dabei nicht eine Volumenvermehrung, sondern eine Volumenabnahme ein, welche pro Kilogrammolekül Kohlenoxyd einem halben Kilogrammolekül, also 290 Kalorien, entspricht. Dieselben sind in den obigen 68000 enthalten und bei konstantem Volumen, bei Explosion in geschlossenem Raume, für W_V , wäre also

¹⁾ Compt. rend. 93, 1014. — ²⁾ Holborn, Physikalisch-technische Reichsanstalt 1896. — ³⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden 1877, S. 308.

68 000 — 290 = 67 710 als Grundlage der Berechnung zu nehmen. In der obigen Gleichung entspricht demnach W einer dieser beiden Zahlen, unter Annahme, daß auch bei der schon durch die Umwandlung erreichten Temperatur die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff eine totale, die Kohlensäure also noch nicht dissociert sei. Demnach:

$W_V = 67\,710$ (bei Explosion eines Kohlenoxydsauerstoffgemisches)

$W_P = 68\,000$ (in der Flamme von Kohlenoxyd in Sauerstoff).

Mit der spezifischen Wärme (S) liegt die Sache weniger einfach. Zunächst ist die Differenz zwischen derjenigen, welche bei konstantem Volumen (S_V) und konstantem Druck (S_P) anzusetzen ist, eine viel größere. Dieselbe entspricht der Arbeitsleistung bei freier Ausdehnung unter konstantem Druck P , also $APdV$ in Kalorien, somit

$$S_P dT = S_V dT + APdV;$$

handelt es sich um das Kilogrammolekül und beziehen sich also darauf die Werte von S_P und S_V , so ist:

$$APV = 2T$$

und

$$APdV = 2dT,$$

somit:

$$S_P = S_V + 2.$$

In zweiter Linie ist aber die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur Rücksicht zu nehmen. Bei konstantem Volumen wurde für Kohlensäure durch Mallard und Le Chatelier¹⁾ gefunden:

$$S_V = 6,3 + 0,00564t - 0,00000108t^2.$$

Berthelot und Vieille²⁾ finden zwischen 2000° und 4000°:

$$S_V = 19,1 + 0,0015(t - 2000) = 16,1 + 0,0015t.$$

Für Stickstoff zeigte sich:

$$S_V = 5 + 0,00062t$$

und zwischen 2000° und 4000°:

$$S_V = 6,7 + 0,0016(t - 2000) = 3,5 + 0,0016t.$$

¹⁾ Compt. rend. 93, 1014. — ²⁾ l. c. 95, 1280; 96, 116, 1218, 1358, 1882; Anu. de Chim. et de Phys. [6] 4, 17.

Berechnen wir jetzt die oben als 2050° angegebene Verbrennungstemperatur bei freier Ausdehnung der Kohlenoxydluftmischung nach der Gleichung:



wo Luft also durch den annähernd richtigen Ausdruck ihrer Zusammensetzung ($\text{O}_2 + 4 \text{N}_2$) dargestellt ist.

Ist die Anfangstemperatur 0°, so ist für Erwärmung der Verbrennungsprodukte von einem Kilogrammolekül Kohlenoxyd bis zur Temperatur von 2000° nach Mallard und Le Chatelier eine Wärmemenge nötig von:

$$\int_0^{2000} (8,3 + 0,00564 t - 0,00000108 t^2) dt + 2 \int_0^{2000} (7 + 0,00062 t) dt$$

$$= 22,3 t + 0,00344 t^2 - 0,00000036 t^3 = 55\,480.$$

Für Erwärmung oberhalb 2000° bleiben also noch 68 000 — 55 480 = 12 520 Kalorien. Benutzen wir Berthelot-Vieilles Ausdruck für diese höheren Temperaturen:

$$\int_{2000}^t (18,1 + 0,0015 t) dt + 2 \int_{2000}^t (5,5 + 0,0016 t) dt$$

$$= 29,1 t + 0,00235 t^2 - 67\,600.$$

Also ist der Wert von t aus der Gleichung:

$$29,1 t + 0,00235 t^2 - 67\,600 = 12\,520$$

oder

$$29,1 t + 0,00235 t^2 = 80\,120$$

zu bestimmen, was

$$t = 2322$$

statt des gefundenen 2050 ergibt. Die Differenz ist wohl wesentlich auf die Unsicherheit des spezifischen Wärmewertes bei hohen Temperaturen zurückzuführen (Le Chateliers und Berthelots Formel geben für Kohlensäure und Stickstoff bei 2000° resp. 15,26 oder 19,58 und 8,4 oder 8,7) und auf Wärmeverluste während der Verbrennung.

b. Entzündungstemperatur. Während die Verbrennungstemperatur also experimentell festgestellt werden kann und auch auf theoretischer Grundlage rechnerisch zu erhalten ist, liegt in Bezug auf die Entzündungstemperatur von beiden Seiten Unsicherheit vor.

Die Resultate der direkten Bestimmung zeigen sich in hohem Grade von Umständen abhängig. Für Knallgas z. B. fanden Mallard und Le Chatelier¹⁾ 500 bis 600° beim Erhitzen im geschlossenen Gefäße; Victor Meyer²⁾ bestätigt diese Beobachtung im wesentlichen, bemerkt aber, daß die bei diesen Temperaturen schon eintretende langsame Oxydation das Resultat beeinflussen kann. Langsam strömendes Gas, durch eine geheizte Röhre geführt, entzündet sich noch nicht bei 650° (Temperatur des siedenden Bromzinks), wohl aber bei 730° (siedendes Chlorzink)³⁾; Hélier⁴⁾ teilte vor kurzem mit, dass beim Strömen durch ein Porzellanrohr erst bei 845° Explosion erfolgt; Mitscherlich⁵⁾ giebt zunächst 671° als ganz konstanten Temperaturpunkt an, berichtet dann aber in einer späteren Mitteilung⁶⁾, daß die betreffende Temperatur bei Benutzung von Glaskugeln je nach deren Dimensionen von 620 bis 710° wechselt.

Bei den befolgten Methoden ist dann auch der Einfluß des Kontakts mit dem erhitzenden Körper, Glaswand z. B., und von vorangehender langsamer Verbrennung kaum zu vermeiden. Frei davon ist die von Bunsen⁷⁾ befolgte Methode, welche auf dem Grundsatz beruht, daß bei fortschreitender Verbrennung die Verbrennungstemperatur höher liegt als die Entzündungstemperatur, und daß, im Grenzfalle, wo die Verbrennungserscheinung gerade noch oder eben nicht mehr fortschreitet, beide Temperaturen einander gleich sind. Die obigen Bestimmungen haben für diesen Satz schon in dem Sinne Bestätigung gebracht, daß für Kohlenoxyd z. B. von Meyer eine zwischen 650° und 730° liegende Entzündungstemperatur gefunden wurde, also jedenfalls weit unter der Verbrennungstemperatur. Als nun von Bunsen dem Knallgase zur Erniedrigung der Verbrennungstemperatur Sauerstoff zugesetzt wurde, fand er die fortschreitende Verbrennung noch möglich in der Mischung von einem Volumen Knallgas und 9,35 Sauerstoff; nicht mehr dagegen in derjenigen von

¹⁾ Annales des Mines 4, 274. — ²⁾ Krause u. Meyer, Lieb. Ann. 264, 85. — ³⁾ Freyer u. Meyer, Berl. Ber. 25, 622; Zeitschr. f. phys. Chem. 11, 28. — ⁴⁾ Berl. Ber. 26, 162. — ⁵⁾ l. c. S. 400. — ⁶⁾ Compt. rend. 122, 566. — ⁷⁾ Gasometrische Methoden 1877, S. 338. Le Chatelier et Bou-douard, Compt. rend., 9. und 25. Mai 1898.

einem Volumen Knallgas und 10,47 Sauerstoff. Nehmen wir dementsprechend 1 Knallgas und 9,91 Sauerstoff als Grenze an, so handelt es sich darum, die Verbrennungstemperatur für diese Mischung zu bestimmen. Bunsen berechnet 740°, welche Temperatur also auch der Entzündungstemperatur entsprechen würde.

Von theoretischer Seite besteht in Bezug auf die Entzündungstemperatur Unsicherheit. Von dem Standpunkte aus, daß es eine Grenze giebt für den sogen. Zustand des „scheinbaren Gleichgewichts“, eine von Druck und Temperatur abhängige Grenze (S. 207), ist die Entzündung einfach eine Folge vom Überschreiten dieser Grenze. Letztere ist dann also festzustellen, nur muß sie, falls überhaupt existierend, in hohem Grade von Umständen abhängen, da z. B. schon das Fortnehmen von Feuchtigkeit viele Verbrennungserscheinungen überhaupt unmöglich macht (S. 212). Jedenfalls aber ist man zur Annahme einer derartigen Grenze für die Erklärung der fortschreitenden Verbrennung nicht genötigt. Sämtlichen bis dahin in dieser Richtung untersuchten Verbrennungserscheinungen geht eben eine schon unterhalb der Entzündungstemperatur merkbare langsame Verwandlung voran. Die Wärmewelle, welche sich nach lokalem Erhitzen, durch eine Gasmischung z. B., fortpflanzt, ist also bei allmählich ansteigender Temperatur von allmählich zunehmender Umwandlung begleitet, die schliesslich durch die damit verbundene Wärmeentwicklung in der Welle, welche sonst offenbar unter Temperaturabnahme fortschreitet, eine Temperatursteigung verursacht und so zur Explosion führt. Die Entzündungstemperatur wäre demnach ganz scharf diejenige Temperatur, bei welcher der Wärmeverlust, welcher die fortschreitende Wärmewelle durch Leitung u. s. w. erleidet, gerade durch die Wärmeentwicklung der gleichzeitig vor sich gehenden Reaktion gedeckt wird.

c. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Neben Verbrennungs- und Entzündungstemperatur ist die Geschwindigkeit, mit der die Verbrennung fortschreitet, ein charakteristischer Faktor. Dieselbe wurde zuerst von Bunsen ¹⁾, neuerdings von Michelson ²⁾

¹⁾ Gasom. Methoden 1877, S. 317. — ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 493.

bestimmt, im letzten Falle derart, daß man die betreffende Gas-mischung mit einer Geschwindigkeit ausströmen liefs, die gerade das Zurückgehen der Verbrennungserscheinung hindert. Leicht geschieht dies unter Benutzung einer längeren Glasröhre, in der man die Flamme sich hin oder her bewegen sieht, je nachdem man den die Geschwindigkeit regelnden Quetschhahn einstellt. Ist die Flamme in Ruhe, so ergibt sich die Fortpflanzungs-geschwindigkeit in Centimetern pro Sekunde (u) aus der Beziehung:

$$V = uS,$$

worin V das in der Sekunde ausströmende Volumen in cm^3 , S den Querschnitt in cm^2 vorstellt. Folgende Zahlen wurden erhalten, wo n die Volumenprocente des brennbaren Gases:

Kohlenoxyd und Sauerstoff:

$n =$	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
$u =$	30	40	49	58	66	73	80	84	88	91	91	85	70	45	20

Wasserstoff und Sauerstoff:

$n =$	19,4	21,8	83,8	86,9
$u =$	121	151	582	447

Die Maximalgeschwindigkeit entspricht also nicht derjenigen Mischung, welche die Gase in der Umwandlung entsprechenden Verhältnisse enthält. Nicht unerwähnt bleibe aber, daß Bunsen andere Resultate erhielt, für Knallgas z. B. 34 Mr in der Sekunde, hier nur von 1,21 bis 5,82.

2. Die Explosionswelle.

Eine zweite Fortpflanzungserscheinung in reaktionsfähigen Gemischen oder Substanzen ist erst in neuerer Zeit Gegenstand der Untersuchung geworden. Nachdem schon Andeutungen für die Möglichkeit einer viel größeren Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Explosivstoffen vorlagen, wurde erst von Berthelot und Vieille und gleichzeitig von Mallard und Le Chatelier die betreffende Erscheinung verfolgt und es zeigte sich, daß neben der gewöhnlichen fortschreitenden Verbrennung, die im Knallgas mit einigen Metern in der Sekunde vor sich geht, in derselben Mischung eine Reaktionswelle mit der etwa tausendfachen

Geschwindigkeit sich fortbewegen kann. Ob die eine oder die andere Reaktionsform eintritt, hängt wesentlich von der einleitenden Ursache ab: beim Entzünden, durch Wärme also, entsteht die Verbrennungswelle; durch lokale kräftige Explosion (z. B. von Knallquecksilber), durch Druck also, entsteht die Explosionswelle.

Der Mechanismus, der die Fortpflanzung der Explosionswelle ermöglicht, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Thatsache ist, daß Reaktionen durch Druck resp. Stofs eingeleitet werden können und daß sie Druck entwickeln. Falls also der entwickelte Druck denjenigen übersteigt, welcher zur Einleitung nötig ist, sind alle Bedingungen für das Fortschreiten der Reaktion gegeben. Wir wollen also nacheinander diese beiden Druckgrößen betrachten.

a. Druck, welcher die Reaktion einleitet. Die Temperatursteigerung, welche durch eine plötzliche Druck- resp. Volumenänderung in einem Gase erfolgt, wird bekanntlich durch die Gleichung

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}$$

bestimmt¹⁾, wo T_1 und v_1 Anfangstemperatur und -volumen darstellen, z. B. 273 (0° C.) und 1 Atmosphäre, während k dem Verhältnis der beiden specifischen Wärmen entspricht. Berechnen wir für Kohlenoxyd, wie hoch der Druck (p in Atmosphären) ist, der die Entzündungstemperatur T einleitet, unter der Annahme also, daß derselbe durch den Druck nicht geändert wird. Es dann $k = 1,41$, also:

$$\frac{T}{273} = p^{0,41}.$$

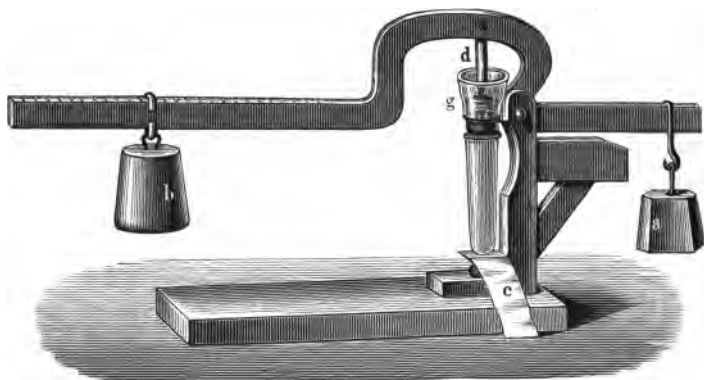
Die S. 244 angeführten extremen Werte für die Entzündungstemperatur sind 650° und 730°, wonach p zwischen 19,5 und 23,9 Atmosphären liegen muß.

b. Druck, durch die Reaktion erzeugt. Der Druck, welchen die Reaktion erzeugt, ist wohl zuerst von Bunsen²⁾.

¹⁾ Clausius, Mechanische Wärmetheorie 1887, S. 65. — ²⁾ Gasometrische Methoden 1877, S. 319. Mallard et Le Chatelier, Compt. rend. 93, 1014.

gemessen in dem Fig. 63 abgebildeten Apparate. Das die explosive Mischung enthaltende Gefäß ist oben durch eine aufgeschliffene Deckplatte abgeschlossen, welche in *d* durch einen in *b* und *a* belasteten Hebel angeedrückt wird. Das fixierte Gewichtsstück *a* dient zum Balancieren des längeren Hebelarmes, auf dessen Einteilung das Gewichtsstück *b* verschiebbar ist, um den auf den Verschluss des Explosionsgefäßes lastenden Druck beliebig variieren

Fig. 63.



zu können. *c* ist ein Stanniolbausch, welcher mittels eines durch den Boden des Explosionsgefäßes luftdicht hindurchgeführten Platindrahtes mit dem Quecksilberinhalt des Gefäßes in leitender Verbindung steht. Um den Induktionsfunken durch die ganze Höhe der Gassäule hindurchschlagen zu lassen, hat man daher nur nötig, den einen Zuleitungsdraht mit dem metallenen Hebelarm, den anderen mit dem Stanniolbausch zu verbinden. Wenn der durch das Abbrennen des Gases verursachte Druck geringer ist, als der von dem Hebelarm auf die Glasplatte ausgeübte, so verbrennt das Gas ohne erheblich hörbare Explosion; im entgegengesetzten Falle wird das Sperrwasser oberhalb des Deckels unter geräuschvoller Explosion emporgeschleudert. Die Druckgrenzen, bei denen einerseits noch ruhige und andererseits schon mit starker Explosion verbundene Verbrennung eintritt, lassen sich so nahe rücken, daß man das Mittel als den gesuchten Druck betrachten kann:

Überdruck in Atmosphären.

Kohlenoxyd mit Sauerstoff 10,2, ruhige Verbrennung

" " " 10,04, heftige Explosion.

Mittel 10,12 Atmosphären Überdruck; also Druck in der Mischung 11,12 Atmosphären¹⁾.

Auch rechnerisch läßt sich die Druckentwicklung verfolgen, indem zunächst die Temperatur ermittelt wird, welche durch die Explosion eintritt nach S. 243. Es handelt sich dann um die Wärmeentwicklung W_v bei Kohlenoxydverbrennung ohne Volumenänderung, dieselbe ist nach S. 242 pro Kilogrammolekül:

$$W_v = 67\,710.$$

Zum Erwärmen des Reaktionsproduktes, der Kohlensäure, auf 2000° hat man jetzt mit der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen (S_v) zu rechnen und bekommt:

$$\int_0^{2000} (6,3 + 0,00564t - 0,00000108t^2) dt$$

$$= 6,3t + 0,00282t^2 - 0,00000036t^3 = 21\,000.$$

Für Erwärmung oberhalb 2000° bleiben also noch 67 710 — 21 000 = 46 710 Kal., dieselben entsprechen:

$$\int_{2000}^t (16,1 + 0,0015t) dt$$

$$= 16,1t + 0,00075t^2 - 35\,200,$$

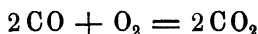
also

$$16,1t + 0,00075t^2 = 35\,200 + 46\,710 = 81\,910,$$

wonach

$$t = 4247.$$

War anfangs Atmosphärendruck, so ist für eine Umwandlung



entsprechend Änderung der Molekülzahl von 3 auf 2, ohne Temperatursteigung ein Enddruck von $\frac{2}{3}$ Atmosphäre zu erwarten; also mit Temperatursteigung auf 4247°:

$$\frac{2}{3} \left(1 + \frac{4247}{273} \right) = 11 \text{ Atmosphären.}$$

¹⁾ Siehe auch Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. [6] 4, 14.

Versuchsergebnis und Berechnung würden also darin übereinstimmen, daß der entwickelte Druck nicht ausreicht, um die Entzündungstemperatur zu erzeugen, da hierfür nach S. 248 20 bis 24 Atmosphären nothwendig sind. Jedoch wiesen Mallard und Le Chatelier nach, daß bei Benutzung eines Druckindikators von Deprez vorübergehende Drucke auftreten, die bedeutend höher sind als obige 11 Atmosphären, welche Erscheinung wohl dahin zu erklären ist, daß schon zusammengedrückte Schichten zur Verbrennung kommen. Dem entsprechend fand Dixon, daß Glasröhren, die einen Druck von 25 Atmosphären aushielten, von der Explosionswelle in Kohlenoxydsauerstoff zu feinem Pulver zertrümmert wurden, während sie die gewöhnliche Verbrennungswelle aushielten. Wird dann auch der Druck vergrößert, indem schon zusammengedrückte Gasschichten explodieren, so würde dies einen allmählich ansteigenden, lokalen, vorübergehenden Druck veranlassen, deren obere Grenze gegeben ist, indem zunächst angenommen wird, daß die betreffende Schicht auf die nach S. 248 nötigen 19,5 Atmosphären gebracht ist, um die Entzündungstemperatur von 650° zu erreichen, und daß jetzt die Explosion unter Temperatursteigerung um 4247° nach S. 250 eintritt. Der Enddruck wird dann:

$$\frac{2}{3} 19,5 \left(1 + \frac{4897}{273} \right) = 245,7 \text{ Atmosphären.}$$

c. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle. Zur Bestimmung der sehr großen Geschwindigkeit, um die es sich bei der Explosionswelle handelt, wurde ein etwa 40 m langes Bleirohr von mindesten 5 mm innerem Diameter im Zickzack auf einem Holzgestell angebracht und vermittelst Ein- und Ausflusshahn, die dann geschlossen wurden, mit der explosiven Mischung gefüllt. Am einen Ende ist eine kleine Knallquecksilberpastille von etwa 0,01 g angebracht, welche elektrisch entzündet wird; die fortschreitende Explosion zerbricht an der anderen Endstelle durch Zertrümmerung eines Streifens Zinnfolie den elektrischen Strom, und mit einem Chronometer von Le Boulangé wird die Zeit, welche zwischen Einleiten des Stromes und Unterbrechung desselben verfließt, gemessen. Einige Resultate seien an der

